

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

**Comportamento cinético e de tensão de contração de elastômeros submetidos
com diferentes sistemas de iniciação**

Guilherme Duarte de Barros

Pelotas, 2014.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

B277c Barros, Guilherme Duarte de

Comportamento cinético e de tensão de contração de elastômeros submetidos com diferentes sistemas de iniciação / Guilherme Duarte de Barros ; Fabrício Aulo Ogliari, orientador ; Sergio da Silva Cava, coorientador. — Pelotas, 2014.

88 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2014.

1. Exothane. 2. Dimetacrilato de uretana (UDMA). 3. Elastômeros fotopolimerizáveis. 4. Grau de conversão. 5. Tensão de contração. I. Ogliari, Fabrício Aulo, orient. II. Cava, Sergio da Silva, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Guilherme Duarte de Barros

**Comportamento cinético e de tensão de contração de elastômeros submetidos
com diferentes sistemas de iniciação**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Biomateriais)

Orientador: Prof. Dr. Fabricio Aulo Ogliari
Co-orientador: Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Pelotas, 2014

Guilherme Duarte de Barros

Comportamento cinético e de tensão de contração de elastômeros submetidos com diferentes sistemas de iniciação

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Biomateriais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 19/03/2014

Banca examinadora:

.....
Prof. Dr. Fabricio Aulo Ogliari (Orientador)
Doutor em Odontologia pela Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

.....
Prof. Dr. Rafael Guerra Lund
Doutor em Odontologia pela Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

.....
Profa. Dra. Patrícia Diaz de Oliveira
Doutora em Biotecnologia pela Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

Dedico este trabalho a minha namorada, meus pais,
meus avós e a todos que colaboraram de alguma
maneira para a sua realização.

Agradecimentos

Agradeço a toda equipe do CDC-Bio e ao PPGCEM/PPGO, pelo auxílio prestado, pelas dúvidas sanadas, pela ajuda em todos os momentos, que permitiu dessa forma, a conclusão do meu projeto de mestrado.

Em especial, agradeço:

Ao Prof. Fabrício Ogliari, por sua orientação e apoio durante essa jornada;

Ao Prof. Sérgio Cava, por sua co-orientação e incentivo diário;

Aos alunos de iniciação científica, Lucas Alves e Carine Tais Welter Meereis, por ajudar nas etapas iniciais do trabalho;

Ao Prof. Roberto Braga, pelas análises de tensão de contração feitas;

Aos Prof. Rafael Lund e Cesar Zanchi, que na banca de qualificação identificaram a oportunidade de melhorias no projeto;

Ao curso de Engenharia de Materiais - UFPel pelo empréstimo do forno de sinterização e EDS-MEV;

A empresa Esstech pela doação dos monômeros avaliados nesse trabalho;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de pesquisa;

Aos projetos FINEP, por financiarem a maior parte da minha pesquisa.

A minha família, pela confiança e motivação especialmente a minha mãe Celiane B. Duarte e ao meu pai Geraldo José de Barros, meus avós: Edna, José, Anthero e Nair por todo seu amor sempre, pois sem uma origem não temos como definir nossos destinos.

A minha namorada, Carolina Elicker, pelo apoio e carinho em todos os momentos.

Ao colega de trabalho Eliseu pela sua paciência em tornar esse trabalho melhor a cada dia.

Resumo

BARROS, Guilherme Duarte de. **Comportamento cinético e de tensão de contração de elastômeros submetidos com diferentes sistemas de iniciação**. 2014. 88p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O objetivo deste estudo foi caracterizar o comportamento cinético e a tensão de polimerização em novos elastômeros fotopolimerizáveis, uma nova classe de metacrilatos contendo grupamentos uretanas foi submetida a três diferentes sistemas de iniciação, juntamente com um grupo de controle Uretana dimetacrilato (UDMA). Foram formuladas 18 blendas resinosas contendo dimetacrilatos elastoméricos (comercialmente denominados *Exothanes*TM 8, 9, 10, 24 e 32) e UDMA como controle. Para cada blenda um sistema de fotoiniciação foi adicionado, sendo unitário, apenas com canforoquinona (CQ); binário, com CQ e etil 4-dimetilaminobenzoato (EDAB) como co-iniciador; e ternário com CQ, EDAB e hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPI). Após a formulação, cada blenda foi avaliada quanto à cinética, grau e taxa de polimerização utilizando um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier e foram polimerizadas durante 60 segundos por uma fonte de luz halógena. Também foram realizadas análises de tensão de contração, utilizando uma máquina universal de ensaios mecânicos, tendo bastões de vidro como substratos de colagem. Estes bastões foram obtidos em dois comprimentos diferentes (13 e 28 mm), sendo que o maior deles foi acoplado a uma garra superior, enquanto o menor, na garra inferior da máquina universal de ensaios mecânicos. Os dados quantitativos foram analisados por meio de análise de variância e teste de Tukey post hoc ($P < 0,05$). A maioria dos *Exothanes*TM avaliados demonstraram grau de conversão, cinética de conversão e taxa de polimerização superiores ao controle (UDMA). Além disso, os *Exothanes*TM avaliados demonstraram baixa tensão de polimerização. Conclui-se que as novas blendas poliméricas avaliadas no estudo possuem um potencial para utilização do sistema unitário levando em consideração que os resultados de cinética e tensão de contração em geral não foram muito diferentes dos demais sistemas avaliados, essa análise possibilita para algumas aplicações a utilização do sistema unitário o que representa uma menor possibilidade de resposta citotóxica devido a eliminação do EDAB do sistema e uma redução dos custos devido a redução dos reagentes da fotopolimerização.

Palavras-chave: *Exothane*TM. Dimetacrilato de uretana (UDMA). Elastômeros fotopolimerizáveis. Grau de conversão. Taxa de polimerização. Tensão de contração. Espectroscopia de infravermelho (RT-FTIR).

Abstract

BARROS, Guilherme Duarte de. **Kinetic behavior and shrinkage stress in elastomers when subjected to different systems of initiation.** 2014. 88p. Dissertation (Master) – Pós-Graduate Program in Materials Science and Engineering. Federal University of Pelotas, Pelotas.

The aim of this study was to characterize the reactivity of new light-curing elastomers, also the shrinkage stress. Thus, the present study used a new class of methacrylates containing urethane groups. 18 dimethacrylates elastomeric resinous blend containing (commercially called ExothanesTM 8, 9, 10, 24 and 32) and urethane dimethacrylate (UDMA) were formulated as control. For each blend system photoinitiator was added, and the unitary system, with only camphorquinone (CQ); the binary system with CQ and ethyl 4-dimethyl (EDAB) as co-initiator, and ternary with CQ, and EDAB diphenyliodonium hexafluorophosphate (DPI). After formulation, each resin was evaluated as to the kinetics, rate and degree of polymerization using an infrared spectrophotometer model Fourier transform (FTIR) and light cured for 60 seconds by a curing unit model XL - Curing Light 3000 (3M ESPE, St. Paul, MN, USA). Shrinkage stress analyzes was performed using a universal testing machine (E3000 Electro Puls, Instron, Norwood, MA, USA) and glass rods (5 mm diameter) as substrates bonding. These rods were obtained in two different lengths (13 and 28 mm), the biggest one was coupled to an upper claw, while the smaller, the lower jaw of the Instron. Quantitative data were analyzed by analysis of variance and Tukey post hoc test ($P < 0.05$). It can be concluded that Exothanes evaluated demonstrated satisfactory degree of conversion kinetics and good rate of polymerization, with some of them reaching the conversion significantly higher when compared to the control group UDMA. Furthermore, it can be concluded that the low shrinkage stress Exothanes evaluated demonstrated the polymerization. These characteristics may make them suitable for some biomedical applications. Through this study, we analyze characteristics of new elastomers such as degree of conversion and polymerization stress. It was also possible to determine the influence of the initiators in the characteristics analyzed.

Key-words: ExothaneTM. Urethane dimethacrylate (UDMA). Light-curing elastomers. Degree of conversion. Rate of polymerization. Shrinkage stress. Infrared spectroscopy (RT-FTIR).

Lista de Figuras

Figura 1	Fórmula geral dos elastômeros analisados no trabalho.	15
Figura 2	Cadeia com grupos éter.	26
Figura 3	Classificação dos poliésteres biodegradáveis quanto a sua origem: PHAs, poli(hidroxicanoatos); PLA, poli(ácido láctico); PCL, poli(ϵ -caprolactona); PBS, poli(butileno succinato).	27
Figura 4	Molécula de uretana.	30
Figura 5	Síntese de poliuretanas.	32
Figura 6	Estrutura molecular dos foto-iniciadores e co-iniciadores utilizados nas resinas experimentais analisadas.	36
Figura 7	Dispositivos que foram utilizados como garra superior (Modelo 1) e inferior (Modelo 2) da Instron para avaliação da tensão de contração.	39
Figura 2.1	Estrutura molecular dos iniciadores/co-iniciadores utilizados para a formulação das resinas experimentais.	60
Figura 2.2	Dispositivos que foram utilizados como garra superior (Modelo 1) e inferior (Modelo 2) da Instron para avaliação da tensão de contração..	60
Figura 2.3	Cinética, grau de conversão (GC) e taxa de polimerização (T_p) dos Exotanos contendo sistema de iniciação unitário (a,b), binário (c,d) ou ternário (e,f).	61

Lista de Tabelas

Tabela 1	Propriedades e aplicações biomédicas dos polímeros de adição mais comuns	34
Tabela 2	UDMA dimetacrilato convencional (DC) e dimetacrilatos elástoméricos (DE) e seus sistemas de iniciação.	37
Tabela I	Monômeros utilizados neste estudo com os respectivos valores de grau de conversão e tensão de contração fornecidos no site da Esstech (Esstech 2012).	59
Tabela II	Médias (desvio padrão) dos valores máximos de tensão de contração (MPa) dos diferentes monômeros contendo diferentes sistemas de iniciação.	59

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

%	Porcentagem
UDMA	Uretano dimetacrilato
T _g	Temperatura de transição vítrea
μm	Micrometro
DC	Degree of conversion
KC	Kinetic of Conversion
™	Marca registrada
CQ	Canforoquinona
EDAB	4-dietilamino benzoato
DPI	hexafluorofosfato de difeniliodônio
g	Gramas
RT-FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em tempo real
RTA	Refletância total atenuada
ZnSe	Seleneto de zinco
°	Graus
EUA	Estados Unidos da América
LED	Diodo emissor de luz
mm	Milímetro
s	Segundos
cm ⁻¹	Centímetro inverso
°C	Graus Celsius
mm/s	Milímetro por segundo
MPa	Megapascal

Sumário

1. PROJETO DE PESQUISA	14
1.1 Introdução.....	14
1.2 Objetivos.....	17
1.2.1 Objetivo Geral	17
1.2.2 Objetivos específicos	17
1.2.3 Hipóteses	17
1.3 Revisão bibliográfica.....	18
1.3.1 Histórico dos polímeros.....	18
1.3.2 Classificações de polímeros.....	21
1.3.3 Polímeros de cadeia carbônica	23
1.3.4 Polímeros de cadeia heterogênea	26
1.3.4 Tipos de polimerização	32
1.3.5 Grau, cinética e taxa de polimerização	34
1.3.6 Tensão de contração	35
1.4 Metodologia	36
1.4.1 Formulação das blendas resinosas experimentais	36
1.4.2 Avaliação do grau e cinética de conversão	38
1.4.3 Avaliação da tensão de contração	39
1.4.4 Tratamento estatístico.....	40
1.5 Orçamento.....	41
1.6. Cronograma de execução	42
2 RELATÓRIO DO TRABALHO DE CAMPO.....	44
ESTUDO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO E DA TENSÃO DE CONTRAÇÃO DE NOVOS ELASTÔMEROS CONTENDO DIFERENTES SISTEMAS DE INICIAÇÃO	45
Resumo:.....	45
Abstract:.....	46
INTRODUÇÃO	46
MATERIAIS E MÉTODOS	48
RESULTADOS.....	50
DISCUSSÃO.....	52
REFERÊNCIAS.....	56
Tabelas	59
Figuras	60

2.1 Conclusão.....	62
Referências.....	64
Apêndices	76
Apêndices	84

1. PROJETO DE PESQUISA

1.1 Introdução

Os elastômeros são polímeros que, na temperatura ambiente, podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao comprimento original rapidamente após o esforço (WARD e JONES, 2011). Elastômeros são materiais do cotidiano, que possuem propriedades incríveis, como por exemplo, um baixo módulo de cisalhamento (cerca de 10^{-4} a 10^{-5} vezes maior do que os sólidos elásticos convencionais), também deformam a um volume praticamente constante (WARNER e TERENJEV, 1996). Devido a suas excelentes propriedades físicas; boa resistência ao corte; ao entalhe e à abrasão entre outras características interessantes, os elastômeros têm sido utilizados em diversas aplicações tais como: pneus e tubos; mangueiras; produtos químicos e óleos; vedações e O-rings; biqueiras e solas, uma aplicação que recentemente começou a ser explorada é a dos elastômeros para aplicações na odontologia e medicina (BRAGA *et al.*, 2012).

Dentre os materiais biocompatíveis existentes no mercado, os materiais resinosos são largamente empregados, especialmente para aplicações e procedimentos em que a estética é requerida (BOING *et al.*, 2011). Uma correta polimerização é almejada para a obtenção de adequadas propriedades físico-mecânicas, isso implica em uma alta conversão dos monômeros em polímeros, um alto grau de conversão (GC), pois uma baixa polimerização pode afetar o desempenho dos polímeros resinosos (BARSZCZEWSKA-RYBAREK, 2009).

O Grau de conversão de um polímero resinoso é dado pelo quanto de monômero foi convertido em polímero durante a polimerização, ou seja, o grau de conversão dos monômeros é determinado pela percentagem de duplas ligações de carbono que são transformadas em ligações simples após a polimerização (BOING *et al.*, 2011).

Em diversas aplicações onde os biopolímeros são polimerizados através de irradiação de luz, como em aplicações odontológicas, por exemplo, a presença de oxigênio durante a irradiação de luz resulta na formação de uma camada superficial de

resina não polimerizada, pois o oxigênio reage com os radicais livres e retarda ou inibe a formação de uma cadeia polimérica bem estruturada, o que pode originar falhas na aplicação, ou perda de propriedades importantes da resina (LEE *et al.*, 2004). Alguns trabalhos, (SADEJ-BAJERLAIN, GOJZEWSKI e ANDRZEJEWSKA, 2011), demonstram que a espessura dessa camada inibidora para as resinas compostas varia de $4\mu\text{m}^4$ a $40\mu\text{m}^5$. Fatores como química dos monômeros (LEE *et al.*, 2004), morfologia das partículas (SHAWKAT *et al.*, 2009), concentração de radicais (SHAWKAT *et al.*, 2009) e taxa de consumo de oxigênio (BOING *et al.*, 2011), são fatores que influenciam na espessura da camada de oxigênio formada em resinas de acrilato e metacrilato durante a fotopolimerização.

No presente estudo optou-se por fotopolimerização, levando em consideração que este método é livre de solventes, possui alta eficiência energética e em geral é econômico (ANDRZEJEWSK, 2001). A fotopolimerização também é aplicada em muitos casos em que materiais biocompatíveis são necessários como em aplicações teciduais e odontológicas, por exemplo, (BRAGA, BALLESTER e FERRACANE, 2005). Portanto acredita-se que avaliar a polimerização desse mecanismo auxilia no esclarecimento de como esses materiais irão se comportar na prática.

O presente trabalho analisou uma nova classe de biopolímeros elastoméricos, dimetacrilato de uretana, que são descritos através do documento de patente número US005177120A, (1993) como um novo poli(acrilato de uretana), com pelo menos uma terminação de isocianato acrílico no radical pendente. Portanto os polímeros estudados no trabalho são constituídos de uretanas devido à ligação característica $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ e de acrílico, que podemos observar na figura 1, obtida através do documento de patente citado anteriormente.



Figura 1 - Fórmula geral dos elastômeros analisados no trabalho. À esquerda de [R4] está o grupo correspondente ao acrílico, e a direita o grupo uretana.

A correta caracterização de materiais comerciais é pauta de estudos dos engenheiros e cientistas de materiais como a literatura demonstra (MONTROYA *et al.*, 2004; OGLIARI *et al.*, 2006; GONÇALVES *et al.*, 2012;).

Como citado anteriormente, o grau de conversão (GC) é uma medida do percentual de duplas ligações de carbono que foram convertidas em ligações simples de carbono para formar uma resina polimérica (OGLIARI *et al.*, 2006). Quanto maior o GC melhor as propriedades mecânicas, a resistência ao desgaste e muitas outras propriedades essenciais para o desempenho das resinas poliméricas (VAN MEERBEEK *et al.*, 2011).

A contração de polimerização é uma propriedade física intrínseca dos compósitos resinosos em decorrência da aproximação dos monômeros durante o seu processo de polimerização e conseqüente redução volumétrica (BRAGA, BALLESTER e FERRACANE, 2005). Também é atribuída a tensão de contração grande parte dos problemas gerados nas aplicações dos biopolímeros elastoméricos (VERSLUIS, 2011).

Foram formuladas 21 blendas resinosas, dezoito contendo diacrilatos de uretana experimentais e três contendo Uretano dimetacrilato (UDMA) como controle. Para cada blenda um sistema de fotoiniciação foi adicionado, sendo unitário, apenas com canforoquinona (CQ); binário, com CQ e etil 4-dimetilaminobenzoato (EDAB) como co-iniciador; e ternário com CQ, EDAB e hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPI).

Após a caracterização os resultados foram comparados entre si e com os obtidos na análise do controle.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente estudo é avaliar o grau e cinética de conversão, e a tensão de contração de blendas resinosas experimentais a base de dimetacrilatos de uretana elastoméricos.

1.2.2 Objetivos específicos

a) Analisar o comportamento físico-mecânico de blendas resinosas experimentais contendo diferentes tipos e combinações de monômeros dimetacrilatos convencionais e/ou dimetacrilatos elastoméricos experimentais;

1.2.3 Hipóteses

a) As novas blendas elastoméricas testadas neste estudo possuem um grau e cinética de conversão maior em comparação ao controle UDMA.

b) As novas blendas elastoméricas avaliadas neste estudo possuem uma tensão de contração menor em comparação ao controle UDMA.

c) O sistema unitário contendo apenas CQ possui grau e cinética de conversão, similares ou superiores em comparação ao controle e tensão de contração inferior quando comparado com os demais sistemas e o controle.

1.3 Revisão bibliográfica

1.3.1 Histórico dos polímeros

Os polímeros são macromoléculas formadas pela reunião de unidades fundamentais, denominadas meros, a repetição desses meros originam longas cadeias (SATOH e KAKUCHI, 2004). O comprimento das cadeias formadas especialmente contendo átomos de carbono, ou seja, a massa molar constitui o principal aspecto que confere aos polímeros características que os diferenciam em relação aos demais materiais (LIU, WU e LI, 2014). Os polímeros apresentam em geral baixa condutividade elétrica e térmica, pequena resistência à temperatura, baixa densidade entre outras características que os tornaram muito utilizados ao longo dos anos (ŠUSTAR *et al.*).

Os polímeros tem um papel fundamental na sociedade moderna, podendo ser empregados em diversas aplicações, isso se deve a suas propriedades como durabilidade, estabilidade e a sua versatilidade em aplicações e processamento (CAULKINS, 2008). Escondida em Essen, Alemanha, está a maior coleção de artefatos plásticos do mundo (OSSWALD e GARCIA-RODRIGUEZ, 2011). Essa é uma coleção particular criada pelos arquitetos Ulrich e Ursula Kölsch, que tem sua casa coberta por prateleiras do chão ao teto com artefatos plásticos. Cada item é catalogado precisamente. A coleção é o arquivo mais completo do desenvolvimento da indústria de polímeros em um período de 150 anos. A coleção do Kölschs demonstra que no início da utilização dos plásticos a maioria dos artefatos eram feitos quase que exclusivamente de biopolímeros, a maioria de fontes renováveis como celulose, caseína, goma-laca e ebonite (ELIAS, 1990).

O interesse renovado nos biopolímeros faz com que a história do seu descobrimento e do seu desenvolvimento seja ainda mais relevante atualmente (ENDRES e SIEBERT-RATHS, 2011). O grande sucesso dos polímeros de origem petroquímica a partir da Segunda Guerra Mundial até o presente momento é uma prova da versatilidade, economia e durabilidade desses materiais sintéticos (OSSWALD e

GARCIA-RODRIGUEZ, 2011). No entanto, a durabilidade e a lenta degradação dos polímeros sintéticos oriundos do petróleo, os tornam um problema do ponto de vista dos resíduos gerados por esses polímeros (MATSUMOTO e TAGUCHI, 2013). Mais de 25 milhões de toneladas de plástico entrou no fluxo de resíduos sólidos urbanos nos EUA em 2001, estes resíduos de plástico não biodegradável representam 11% dos resíduos sólidos urbanos dos Estados Unidos, em 1960 eram apenas 1% (OSSWALD e GARCIA-RODRIGUEZ, 2011).

Algumas moléculas de origem biológica, como proteínas, látex, DNA e RNA, apresentam uma estrutura macromolecular e, dessa forma, são classificadas como polímeros naturais. Biopolímeros, em geral, apresentam características comuns e particulares que os distinguem dos polímeros sintéticos, entre elas se destacam a existência de cadeias de mesmo tamanho e a elevada especificidade e organização molecular (HOLZAPFEL e OGDEN, 2013).

Enquanto isso os polímeros sintéticos, a maioria de origem petroquímica, são manipulados pelos seres humanos para produzir reações de polimerização, onde monômeros, são transformados em macromoléculas (ELIAS, 1990). O desenvolvimento dos polímeros sintéticos e sua aplicação em engenharia se estabeleceram especialmente no início do século XX (SIONKOWSKA, 2011). A produção de uma resina de fenol-formaldeído, (1905) “baquelite”, deu início à produção dos polímeros sintéticos em larga escala (ELIAS, 1990). Porém, no início do século passado, pouco se conhecia sobre a estrutura desses novos materiais. Em 1920, com a divulgação da hipótese Macromolecular de Staudinger, a origem macromolecular dos polímeros começou a se consolidar frente à comunidade científica.

Os materiais poliméricos são amplamente aplicados na área biomédica. Embora os polímeros sintéticos sejam mais fáceis de utilizar em algumas aplicações no campo biomédico, os polímeros naturais também são utilizados devido a sua biocompatibilidade e sua biodegradabilidade (SIONKOWSKA, 2011). Uma alternativa para aplicação de polímeros sintéticos e naturais na biomedicina, é a mistura desses polímeros em forma de blendas, esse interesse aumentou consideravelmente nas últimas três décadas (IMRE e PUKÁNSZY, 2013).

A aplicação biomédica de polímeros naturais, por exemplo, o algodão, a celulose e a seda remontam milhares de anos (WEI *et al.*, 2011). Em contra partida, os polímeros sintéticos começaram a ser utilizados como biomateriais através da utilização de suturas a base de poliamidas, no início dos anos 40 do século passado (CAMPOCCIA, MONTANARO e ARCIOLA, 2013). Um pouco depois, por volta do ano de 1945, foram documentadas as primeiras aplicações de poli(metacrilado de metila) (PMMA), poli(tereftalato de etileno) e poli(cloreto de vinila) (PVC) (LUO, 2013). Em 1950 diversos polímeros sintéticos como poliuretano, poli(tetraflúor etileno), polietileno começaram a ser utilizados em aplicações biomédicas (CAMPOCCIA, MONTANARO e ARCIOLA, 2013).

A aplicação biomédica de polímeros naturais biodegradáveis, por exemplo, como o colágeno, data desde o início da civilização humana (WEI *et al.*, 2011). No entanto polímeros sintéticos destinados a aplicações biomédicas começaram a ser investigados e aplicados na biomedicina apenas na segunda metade do século passado (ERDAL *et al.*, 2012). A partir do século passado, o desenvolvimento de polímeros sintéticos e polímeros naturais destinados especificamente a aplicações biomédicas, sofreram um significativo aumento da variedade desses materiais, seguida do aumento de novos estudos e consequentemente novas aplicações destinadas à biomedicina (OKAMOTO e JOHN, 2013).

As atuais aplicações biomédicas dos biopolímeros podem ser classificadas em cinco grupos gerais:

- (1) Fixação cirúrgica, como cimentos, adesivos, suturas, cliques, pinos ósseos e placas (CESTARI *et al.*, 2012).
- (2) Liberação controlada de drogas (por dois mecanismos ou a união de ambos, liberação controlada e/ou localizada), como microesferas e nanopartículas (DORJ *et al.*, 2014).
- (3) Membranas planas para crescimento tecidual guiado (SILVA *et al.*, 2014).
- (4) Malhas de multifilamentos ou estruturas porosas para engenharia de tecidos (Scaffolds) (OKAMOTO e JOHN, 2013).
- (5) Embalagens especiais, tais como embalagens para produtos farmacêuticos (WEI *et al.*, 2011).

Cada aplicação citada anteriormente necessita de materiais com propriedades químicas, biológicas, biomecânicas e de degradação física específica para proporcionar eficiência terapêutica (DORJ *et al.*, 2014). O principal pré-requisito para que um polímero seja utilizado em uma aplicação biomédica é a biocompatibilidade, que é a capacidade do material interagir e gerar uma resposta adequada com o hospedeiro, para uma aplicação específica (CHEN *et al.*, 2012). Por exemplo, há várias propriedades importantes listadas para polímeros utilizados como implantes.

- (1) O material não deve provocar resposta inflamatória ou tóxica ao paciente (CHEN *et al.*, 2012).
- (2) O material deve possuir uma vida útil aceitável (OKAMOTO e JOHN, 2013).
- (3) O tempo de degradação do material deve ser compatível com a cura ou curso de regeneração do paciente (WEI *et al.*, 2011).
- (4) O material deve possuir propriedades mecânicas apropriadas para a aplicação específica e a variação das propriedades mecânicas geradas pela degradação deve ser equivalente com o processo de recuperação do paciente (HANS-JOSEF e ANDREA, 2011).
- (5) Os produtos da degradação não devem ser tóxicos, e devem ser possíveis de serem metabolizados pelo corpo (HANS-JOSEF e ANDREA, 2011).
- (6) O material deve possuir adequada permeabilidade e processabilidade para a aplicação desejada (HANS-JOSEF e ANDREA, 2011).

Alguns fatores que afetam a biocompatibilidade dos polímeros são inerentes das classes desses materiais e estão associadas a características, como a composição química do material, massa molar, solubilidade, hidrofília/higroscopia, absorção, mecanismos de erosão e de degradação, entre outras características (CHANPRATEEP *et al.*, 2010).

1.3.2 Classificações de polímeros

Os polímeros possuem diversas classificações (HANS-JOSEF e ANDREA, 2011). Uma dessas técnicas classifica os polímeros em relação ao comportamento

desses materiais sobre o efeito da temperatura (ŞERBAN *et al.*, 2013). Através dessa classificação, polímeros que sofrem amolecimento quando aquecidos, e são deformados a partir da aplicação de pressão, são denominados termoplásticos (THATTAIPARTHASARTHY, PIILAY e VAIDYA, 2009). Quando a temperatura retorna ao inicial, decresce, os termoplásticos retornam a sua rigidez inicial (ŞERBAN *et al.*, 2013). Esse comportamento aliado a técnicas de injeção e extrusão possibilita a produção em larga escala de diversos produtos (ROTHEN-WEINHOLD *et al.*, 1999). Outro aspecto interessante dessa classe de polímeros é que eles podem ser facilmente reciclados, tendo em vista que são facilmente remodelados pela aplicação de pressão e temperatura (ABEYKOON *et al.*, 2012).

Ainda levando em consideração o comportamento em relação à temperatura, existe uma classe de polímeros que não amolecem com o aumento da temperatura, essa classe é denominada termorrígidos (ou termofíxos), devido essa característica não podem ser reprocessados facilmente, uma vez que já tenham sido produzidos (FISCHER, 2013). Para os termorrígidos, uma elevação contínua da temperatura resulta em uma degradação acelerada do material, antes que as propriedades mecânicas sofram alterações significativas (DROBNY, 2013).

Devido a constante evolução na produção e estudo relacionado aos polímeros, tanto para aplicações do cotidiano, como aplicações mais específicas como na biomedicina e em aplicações aeroespaciais, uma grande quantidade de polímeros foi gerada para suprir a necessidade de demanda dessas diversas áreas em que os polímeros são empregados (HANS-JOSEF e ANDREA, 2011). Portanto é natural imaginarmos que para cada uma dessas novas aplicações específicas existam classes distintas de polímeros que apresentam algumas singularidades entre si, uma classificação muito utilizada no estudo de polímeros é quanto à estrutura química do monômero base e das subestruturas químicas que os compõem (FOUASSIER, 1990; YERRUSALIMSKII; 1985; MARINA *et al.*, 1991).

A subestrutura de polímeros é caracterizada pelo tipo de arranjo espacial ou conformação espacial pelo qual as macromoléculas se organizam (ELIAS, 1990). As macromoléculas são formadas por muitas unidades de repetição, como mencionado anteriormente (SATO e KAKUCHI, 2004). A conformação de polímeros depende da

arquitetura química de suas cadeias, os grupos químicos sequenciais, se as cadeias se encontram no estado fundido, ou em solução, associadas à região cristalina ou em regiões amorfas, basicamente o ambiente em que as cadeias se encontram (HANS-JOSEF e ANDREA, 2011).

A estrutura dos polímeros, em seus diferentes níveis, é responsável pelas propriedades desses materiais (BARSZCZEWSKA-RYBAREK, 2009). A manipulação da arquitetura macromolecular visa alterar o comportamento e propriedades do material (REIS *et al.*, 2012). O projeto macromolecular em polímeros pode ser descrito como uma etapa que visa alterações na cadeia principal do polímero ou nos grupos laterais (SALIBA *et al.*, 2005). A cadeia principal está associada a propriedades mecânicas e flexibilidade molecular desses materiais. Enquanto que aos grupos laterais estão associadas propriedades de proteção da cadeia principal, interação do polímero com solventes, interações entre grupos laterais também determinam comportamento térmico e a cristalinidade em uma grande variedade de casos (PEREIRA, VASCONCELOS e ORÉFICE, 2000).

1.3.3 Polímeros de cadeia carbônica

Uma classificação clássica de polímeros leva em consideração os átomos de sua cadeia principal, se a cadeia principal é formada apenas de átomos de carbono esses polímeros são ditos homogêneos (HANS-JOSEF e ANDREA, 2011). Fazem parte da família dos polímeros homogêneos as poliolefinas, os polímeros dienos, os estirênicos, clorados, fluorados, polímeros acrílicos, poli(fenol-formaldeído) e polivinil ésteres (SIONKOWSKA, 2011).

1.3.3.1 Polímeros dienos

Os polímeros contendo monômeros com dienos constituem o grupo dos polímeros dienos, possuem duplas ligações carbono-carbono reativas que geram

cadeias muito flexíveis, com uma dupla ligação residual passível de reação posterior (NABIL e ISMAIL, 2014). Fazem parte desse grupo de polímeros o polibutadieno, policloropreno, a borracha nitrílica e a borracha natural. Essa classe é formada por borrachas que em geral são vulcanizadas com o enxofre, dessa forma a dupla ligação carbono-carbono reage no processo de vulcanização (NABIL e ISMAIL, 2014).

1.3.3.2 Poliolefinas

A classe das poliolefinas é formada por polímeros contendo hidrocarbonetos alifáticos insaturados em seus monômeros, e contém uma dupla ligação carbono-carbono reativa (ZHANG e ZHAO, 2014). Nessa classe estão o polietileno, polipropileno, polibuteno, polioisobutileno, etileno-propileno-monômero-dieno (EPDM) (MOKHOTHU, LUYT, e MESSORI, 2014; MAZZOLA *et al.*, 2012).

1.3.3.3 Poliestirenos

O principal representante dos polímeros estirênicos é o poliestireno (PS) onde grupos aromáticos laterais tornam as cadeias hidrofóbicas, e também conferem certa rigidez às cadeias (GUTIÉRREZ *et al.*, 2014). Tais grupos ainda absorvem grande energia ultra violeta (UV) que pode gerar descoloração e decomposição dos polímeros, devido as reações fotolíticas (SASTRI, 2014).

1.3.3.4 Poliolefinas

Os polímeros clorados possuem em sua cadeia um os mais átomos de cloro, possuem boas propriedades mecânicas devido a suas altas forças intermoleculares geradas pela alta polaridade do átomo de cloro (SADAT-SHOJAI e BAKHSHANDEH,

2011). São polímeros bastante resistentes quando os átomos de cloro estão ligados a carbonos de cadeias ou grupos alquila ou aromáticos (WANG. *et al.*, 2014). As ligações C-Cl são sensíveis a reações fotoquímicas, o átomo de Cl confere resistência à flamabilidade, porém, sua decomposição gera ácido clorídrico (SAEKI e EMURA, 2002).

1.3.3.5 Polímeros fluorados

A presença de átomos de flúor em cadeias poliméricas confere elevada hidrofobicidade química e resistência térmica dos polímeros, devido ao fato da ligação C-F ser muito resistente (MCKEEN, 2013). O politetrafluoroetileno (PTFE) é o polímero fluorado mais conhecido e empregado devido às suas características de alta estabilidade térmica, baixo coeficiente de atrito e relativa inércia química (CARBONELL *et al.*, 2014). Todas essas características são oriundas das altas forças intermoleculares geradas pela presença de átomos de flúor, que também conferem rigidez à macromolécula, diminuindo a probabilidade de mudanças de conformação (ZHOU *et al.*, 2014). Polímeros com flúor são em geral altamente cristalinos, já que há a possibilidade de formação de pontes de hidrogênio (CARBONELL *et al.*, 2014).

1.3.3.6 Polímeros acrílicos

Os polímeros acrílicos são derivados do ácido acrílico $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{OH}$ e metacrílico $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OH}$ (SALIMGAREEVA e KOLESOVE, 2005). Os principais tipos incluem acrilatos e metacrilatos, como o poli(metacrilato de metila) e o poli(acrilato de butila) (ZENG, LI e CHOW, 2002). A solubilidade e a temperatura de transição vítrea (T_g), dependem do tamanho do grupo alquila, quanto maior o grupo, menores a solubilidade em solventes polares e (T_g) (Zeng, Li e Chow, 2002).

1.3.4 Polímeros de cadeia heterogênea

Outra classificação referente à cadeia principal dos polímeros, diz respeito aos polímeros que possuem heteroátomos de outros elementos que não o carbono na sua estrutura principal (HANS-JOSEF e ANDREA, 2011). Os parágrafos a seguir demonstram as variações estruturais macromoleculares mais frequentes e principais influência no comportamento e propriedades dos polímeros de cadeia heterogênea.

1.3.4.1 Poliéteres

A cadeia com grupos éter, conforme demonstrado na figura 2, constitui a estrutura molecular principal dos poliéteres, em que as ligações do tipo (C-O-C-) apresentam pequenas energias rotacionais, o que garante grande flexibilidade às cadeias (IMAI *et al.*, 2007). O fato dos grupos laterais serem pequenos, possibilita interações com moléculas de água, o poliéter de cadeia mais simples é o poliacetal, outro exemplo de polímero que contém éter em sua cadeia principal é o poli(óxido de etileno) (IMAI *et al.*, 2007). Os poliéteres possuem cadeias heterogêneas, o oxigênio constitui o heteroátomo desse grupo de polímeros, a resina epóxi também faz parte desse grupo de polímeros (BROSTOW, GOODMAN e WAHRMUND, 2014).

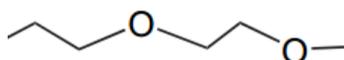


Figura 2 - Cadeia com grupos éter (IMAI *et al.*, 2007).

1.3.4.2 Poliésteres

O grupo dos poliésteres apresenta a ligação característica -CO-O- , o qual possibilita a formação de termoplásticos caso a cadeia seja saturada, ou termofixos

caso seja insaturada (HANS-JOSEF e ANDREA, 2011). Essas ligações do tipo éster promovem flexibilidade às cadeias, devido ao fato do oxigênio não possuir vizinhos que impeçam ou dificultem a rotação (PANG, KOTEK e TONELLI, 2006). Como exemplo de termoplásticos temos o polietileno tereftalato (PET), utilizado para a confecção de vasilhames através do processo de sopro (DJONLAGIC e NIKOLIC, 2011). Uma grande família que compõem o grupo dos poliésteres é a dos poliésteres biodegradáveis, que pode ser observada na figura 3.

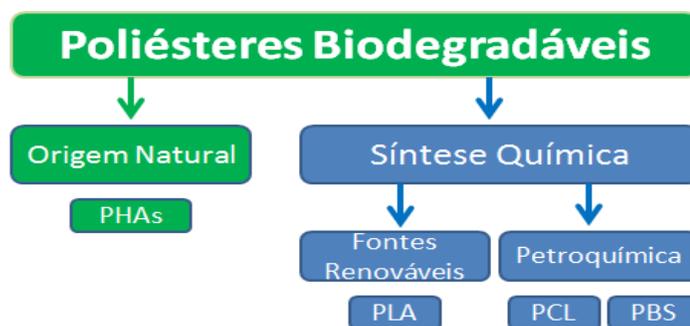


Figura 3 - Classificação dos poliésteres biodegradáveis quanto a sua origem: PHAs, poli(hidroxialcanoatos); PLA, poli(ácido láctico); PCL, poli(ϵ -caprolactona); PBS, poli(butileno succinato) (DJONLAGIC e NIKOLIC, 2011).

Poliésteres alifáticos biodegradáveis são geralmente polímeros semi-cristalinos, com uma gama de temperaturas de fusão (REIS *et al.*, 2012). No entanto, para a maioria dos poliésteres, as temperaturas de fusão e de cristalização são baixas, o que limita a sua capacidade de processamento e de aplicação (DJONLAGIC e NIKOLIC, 2011). As propriedades de biodegradabilidade não dependem apenas da composição química, mas também de sua estrutura de ordem superior, tais como o grau de cristalinidade, forma cristalina e estrutura cristalina (DJONLAGIC e NIKOLIC, 2011). A janela de biodegradabilidade de poliésteres alifáticos é ampla desde que a degradação das propriedades possam ser ajustadas pela variação da estrutura química, que também tem um impacto sobre a estrutura de ordem superior (TANADCHANGSAENG e YU, 2012). Fazem parte dessa família os poliésteres de origem natural e os de síntese química (ERDAL *et al.*, 2012). Os poliésteres de origem química são

subdivididos quanto a fonte, que pode ser renovável ou de origem petroquímica, o poli(ácido láctico) (PLA) é o principal representante dos biopoliésteres de fontes renováveis e pode ser utilizado em aplicações biomédicas como em aplicações cirúrgicas, entrega controlada de medicamentos e regeneração óssea (KOUTSOMITOPOULOU *et al.*, 2014). Já os poliésteres biodegradáveis de origem natural possuem uma grande família os polihidroxicanoatos, dessa família fazem parte poli(3-hidroxiбутirato) (PHB), poli(3-hidroxiбутirato)-co-poli(3-hidroxiуalerato) (WANG *et al.*, 2011). Esses biopolímeros são amplamente estudados devido a suas aplicações tanto de caráter ambiental, quanto para aplicações biomédicas (DJONLAGIC e NIKOLIC, 2011).

1.3.4.3 Policarbonatos

Os policarbonatos possuem a ligação $-O-CO-O-$, como ligação característica dessa família de polímeros, normalmente essas ligações apresentam conformação aromática com cadeias lineares (FENG, ZHUO e ZHANG, 2012). Outro segmento dos policarbonatos são os policarbonatos alifáticos que se distinguem dos aromáticos, pois possuem baixa estabilidade térmica e hidrolisam facilmente (WEI *et al.*, 2011). Desde a última década, no entanto, policarbonatos alifáticos têm atraído cada vez mais atenção por causa das suas aplicações importantes na área médica, devido à sua combinação única de biodegradabilidade e biocompatibilidade (FENG, ZHUO e ZHANG, 2012). Para aplicações médicas, a chamada instabilidade ou estabilidade temporal de policarbonatos alifáticos é uma vantagem atraente do ponto de vista de preocupações de segurança e requisitos de biofuncionalidade (KLOUKOS, PANDIS e ELIADES, 2013). Por exemplo, polímeros biodegradáveis, não necessitam de remoção após o implante, evitando, assim, um segundo tratamento cirúrgico (FENG, ZHUO e ZHANG, 2012).

1.3.4.4 Poliamidas

As poliamidas foram os primeiros termoplásticos de engenharia a serem sintetizados e são materiais que podem ser processados via moldagem por injeção ou extrusão, dando origem a produtos que apresentam resistência, dureza, rigidez e durabilidade, requeridas de peças mecânicas (MCKEEN, 2014). Muitas pessoas contribuíram para a síntese destes importantes termoplásticos, porém o mais promissor foi Wallace Hume Carothers, que iniciou seus estudos clássicos na polimerização por condensação, em 1928 na empresa Du Pont, estudos esses que culminaram com a publicação das patentes N° 2.072.250 e 2.071.251, em 1937 (WANG, *et al.*, 2014). O trabalho de Carothers levou a preparação, em 1935, de uma verdadeira poliamida de alto peso molecular a partir de hexametilenodiamina e ácido adípico (HANS-JOSEF e ANDREA, 2011). O novo produto (PA66) só foi anunciado publicamente em outubro de 1938 (MCKEEN, 2014). O nome nylon foi sugerido pela Du Pont para este tipo de polímero, que inclui grupos funcionais característicos polares CONH, regularmente espaçados ao longo das suas moléculas e que proporcionam atrações fortes entre as cadeias (WANG, J. *et al.*, 2014). A ligação amida –NH-CO- define esta classe, subdividindo-se em produtos naturais (ex.: proteínas, seda, lã) e sintéticos (RULKENS e KONING, 2012). Exemplos destes últimos são os Nylons (6/ 6,6/ 6,10/ 11/ 12), considerados como termoplásticos de engenharia, mas também muito utilizados na forma de fibras (MCKEEN, 2014). A alta resistência mecânica que esses materiais possuem se deve às ligações do tipo pontes de hidrogênio, formadas entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação da outra cadeia (WANG, *et al.*, 2014). Por outro lado, a presença desta ligação facilita a permeação de moléculas de água, difundindo entre as cadeias e se posicionando na ponte de hidrogênio (MCKEEN, 2014). Esta capacidade de absorção de água torna as poliamidas higroscópicas (RULKENS e KONING, 2012). Em função do número variável de pontes de hidrogênio por grupos CH₂ têm-se diferentes níveis nominais de absorção de água (WANG, *et al.*, 2014). Poliamidas são muito utilizadas em suturas cirúrgicas e despertam grande interesse no campo da biomedicina (EL-FARAHATY, SEISA e EL-SHEIKH, 2010).

1.3.4.5 Poliuretanos

Em 1937, o professor Otto Bayer determinou os princípios da química dos poliuretanos (JANIK, SIENKIEWCZ e KUCINSKA-LIPKA, 2014). Como resultado de seu trabalho, as poliuretanas possuem uma infinidade de aplicações (SHERRINGTON, 1993). Os entusiastas do *fitness* e esportes encontrarão o poliuretano em fibras têxteis e comercializado sob os nomes comerciais de *Spandex* e *Lycra* (WARD e JONES, 2011). Uma vez que é elástico e se ajusta confortavelmente ao movimento o poliuretano é utilizado em diversas aplicações (RUTKOWSKA *et al.*, 1997). Os poliuretanos são materiais viscoelásticos e muitos deles recebem a classificação de borrachas, porém na parte superior do espectro de dureza essa definição não fica tão evidente (SALIBA *et al.*, 2005). São uma classe versátil caracterizada pela ligação –NH-CO-O-, podem ser termoplásticos, elastômeros ou fibras, na forma expandida ou não, dependendo da estrutura química e funcionalidade dos reagentes empregados na formulação dos polímeros (SHERRINGTON, 1993). As ligações do tipo uretana, conforme demonstrado na figura 4, são responsáveis pela flexibilidade e moderada resistência ao ataque hidrolítico (ZHAO, DING e YE, 2014).

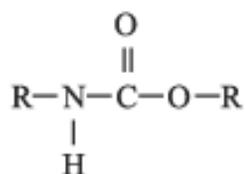


Figura 4 - Molécula de uretana (ZHAO, DING e YE, 2014).

Se uma molécula de diisocianato é agitada em um poliéter ou poliéster com baixo peso molecular, seguido de um tempo de cura, em seguida cuidadosamente misturada e vertida em um molde, o resultado pode ser um elastômero sólido (WARD e

JONES, 2011). A maioria dos poliuretanos são polímeros de termocura, que derretem durante o aquecimento (SHELKE, NAGARALE e KUMBAR, 2014). Os poliuretanos podem superar muitos outros polímeros em flexibilidade, resistência ao risco e resistência à abrasão (SHERRINGTON, 1993). Em poliuretanos, ciclos de fricção e flexão podem resultar no enfraquecimento do dispositivo ou até causar falha em casos extremos (OLIVEIRA *et al.*, 2013). Os poliuretanos mais recentemente sintetizados são formulados para proporcionar boa biocompatibilidade, resistência à flexão, alta resistência mecânica, alta resistência à abrasão e versatilidade de processamento em uma ampla gama de aplicações (SHELKE, NAGARALE e KUMBAR, 2014). Estes atributos são importantes para atender as especificações e necessidades das novas aplicações que continuamente são encontradas por fabricantes de dispositivos médicos, incluindo órgãos artificiais, tubo do cateter, tubos de alimentação, no campo cirúrgico e em drenos, bombas de balão intra-aórtico, aparelhos de diálise, nano luvas antialérgicas médicas, peças de vestuário, roupa de cama hospitalar, curativos para feridas, e etc. (SALIBA *et al.*, 2005). Poliuretanos termoplásticos, também chamados de elastômeros de poliuretana, tem estruturas moleculares semelhantes aos das proteínas humanas (LIU, WU e LI, 2014). Isto as torna candidatas ideais para uma variedade de aplicações médicas, requerendo a força de adesão e propriedades biomiméticas e antitrombóticas exclusivas (SIVAKUMAR *et al.*, 2012). Os poliuretanos atualmente são utilizados como vedante especial para ligar feixes de fibras ócas, em cilindros de diálise artificial (SHELKE, NAGARALE e KUMBAR, 2014). Com o advento de novos implantes cirúrgicos, os poliuretanos biomédicos podem liderar o caminho para eliminar alguns desafios agudos e crônicos de saúde (SIONKOWSKA, 2011). Poliuretanas são muitas vezes usadas em dispositivos cardiovasculares, devido à sua boa biocompatibilidade e as suas propriedades mecânicas (SHELKE, NAGARALE e KUMBAR, 2014). Os pacientes geralmente preferem a utilização de dispositivos médicos de poliuretanas em comparação com outros materiais, devido ao seu conforto (SIVAKUMAR *et al.*, 2012). Em virtude da sua ampla gama de propriedades, a família dos poliuretanos fez contribuições significativas para a indústria médica e continuará a desempenhar um papel importante no futuro da ciência e da medicina (WARD e JONES, 2011). Existem dois métodos principais de formação de poliuretanos (ZHAO, DING e YE, 2014). A

reação de formação de subprodutos de cloro preparados a partir de compostos de di-hidroxi e com diaminas (Método I), muito mais importante do ponto de vista industrial é a reação de di-isocianatos com compostos di-hidroxi (Método II) que tem a vantagem de não formação de subprodutos (Figura 5) (ZHAO, DING e YE, 2014).

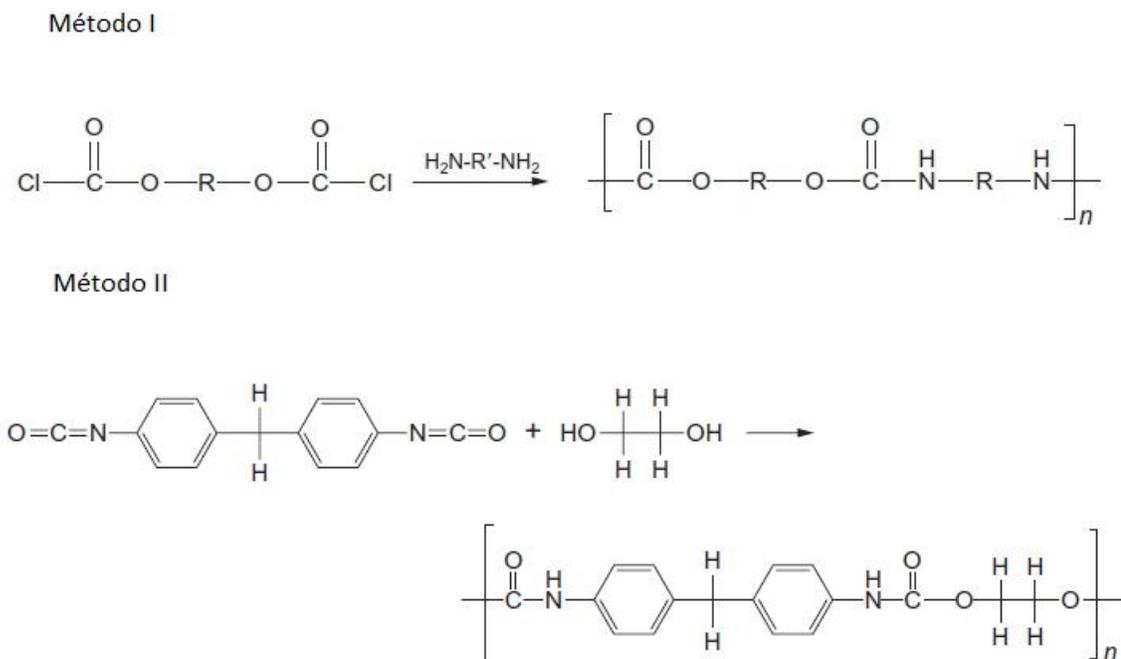


Figura 5 - Síntese de poliuretanas (ZHAO, DING e YE, 2014).

Existem outras classificações de polímeros, uma delas está relacionada com a presença ou ausência de cristalinidade, ou de acordo com a presença ou ausência de ligação cruzada (ELIAS, 1990). Em linhas gerais algumas definições podem ser formadas através dessas classificações, como a de que um elastômero apresenta ligações cruzadas, também podemos afirmar que elastômeros são amorfos acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g) (ZHAO, DING e YE, 2014).

1.3.4 Tipos de polimerização

Outra importante classificação de polímeros diz respeito ao tipo de polimerização. Polimerização é geralmente classificada de acordo com o tipo de síntese envolvida na reação (BOARO *et al.*, 2010). Em geral existem três tipos de polimerização: Polimerização por adição, por condensação e polimerização via metátese (FOUASSIER, 1990). No presente trabalho só iremos abordar a polimerização por adição, pois os elastômeros poliméricos nele analisados são polimerizados por polimerização em cadeia via radicais livres, essa técnica está inserida na polimerização por adição.

No processo de polimerização por adição, os polímeros de adição são preparados a partir de monômeros, sem a perda de moléculas menores (KARIDURAGANAVAR, KITTUR e KAMBLE, 2014). Geralmente, monômeros insaturados tais como as olefinas, acetilenos, aldeídos, ou outros compostos sofrem a polimerização por adição (RAI e ROY, 2011). É também chamada de polimerização em cadeia, pois ocorre crescimento de cadeia uma vez que as reações são planejadas para proceder de uma maneira gradual através de intermediários reativos (ERDAL *et al.*, 2012). O processo de polimerização é geralmente exotérmico por 8-20 kcal/mol desde que uma ligação π do monómero é convertida para uma ligação σ no polímero (KARIDURAGANAVAR, KITTUR e KAMBLE, 2014). A reação conduz rapidamente a um polímero com peso molecular muito elevado (SHELKE, NAGARALE e KUMBAR, 2014). As transformações químicas mais termodinamicamente favorecidas para olefinas são as reações de adição (KONNO *et al.*, 2014). Geralmente, estes polímeros podem ser preparados utilizando massa, em solução, em suspensão, e as técnicas de polimerização em emulsão (CHERN, 2006). Por vezes, a ligação cruzada também pode ser conseguida utilizando monômeros com duas ligações duplas (CESTARI *et al.*, 2012).

O tipo de polimerização que ocorre nos elastômeros resinosos analisados nesse estudo é denominada polimerização em cadeia via radicais livres, e como tal consiste na formação de uma cadeia polimérica completa, através da instabilização de uma ou mais dupla ligação de um monômero e suas sucessivas reações com outras ligações

duplas de outras moléculas do monômero e dos iniciadores ou co-iniciadores do sistema (KARIDURAGANAVAR, KITTUR e KAMBLE, 2014).

Assim, como os materiais cerâmicos e os metálicos, os polímeros analisados nesse estudo seguem os princípios da ciência dos materiais, esses princípios envolvem o estudo das relações entre as estruturas dos materiais e suas propriedades. A partir do conhecimento dessas correlações, é possível estabelecer critérios para obter propriedades específicas para cada aplicação desejada. No presente estudo foram analisados o grau e cinética de conversão dos elastômeros e foi avaliada a tensão de contração gerada pela polimerização. As propriedades e aplicações biomédicas de alguns dos polímeros de adição importantes são dadas na tabela 1 (KARIDURAGANAVAR, KITTUR e KAMBLE, 2014).

Tabela 1: Propriedades e aplicações biomédicas dos polímeros de adição mais comuns (KARIDURAGANAVAR, KITTUR e KAMBLE, 2014).

Polímero	Propriedade	Aplicação biomédica
Polietileno de baixa densidade (PEBD)	Suave, sólido de textura cremosa	Filmes e bolsas de sangue
Polietileno de alta densidade (PEAD)	Rígido, sólido translúcido	Articulações de quadril
Policloreto de vinila (PVC)	Forte sólido rígido	Reforço arterial
Politetrafluoroetileno (PTFE)	Resistente, sólido liso	Bombas de coração, reforço arterial e de vasos sanguíneos
Polimetilmetacrilato (PMMA)	Dureza, sólido transparente	Bombas de coração, lentes

1.3.5 Grau, cinética e taxa de polimerização.

O grau de conversão (GC) é uma medida do percentual de duplas ligações de carbono que foram convertidas em ligações simples de carbono para formar uma resina polimérica, também pode ser avaliado através da ligação carbonila, que é

instabilizada e gera novos sítios ativos para propagar a reação (SANKAR e RAJERDRAN, 2012). Quanto maior o GC melhores as propriedades mecânicas, a resistência ao desgaste e muitas outras propriedades essenciais para o desempenho da resina (SANKAR e RAJENDRAN, 2013).

1.3.6 Tensão de contração

A contração de polimerização é uma propriedade física intrínseca dos compósitos resinosos em decorrência da aproximação dos monômeros durante o seu processo de polimerização e consequente redução volumétrica (BRAGA, BALLESTER e FERRACANE, 2005). No entanto, o fator mais prejudicial não é a sua simples contração, mas sim esta contração em volume ocorrendo nas circunstâncias de confinamento, por exemplo, em aplicações biomédicas odontológicas em que uma cavidade dentária pode oferecer quando o compósito é aderido às paredes cavitárias (BOARO *et al.*, 2010). Como consequência direta, a contração pode desenvolver uma tensão na interface dente/restauração, causando desde a ruptura desta, com posterior micro-infiltração e sensibilidade pós-operatória, até a deflexão cuspídea do elemento dental (FOK, 2013). Sendo assim, a tensão de contração é geralmente associada como um dos principais motivos da falha de uma restauração em que polímeros são utilizados (BRAGA, BALLESTER e FERRACANE, 2005).

O propósito do estudo é investigar o impacto dos diferentes iniciadores no comportamento cinético e na tensão de contração dos elastômeros analisados e o teste das hipóteses apresentadas anteriormente.

1.4 Metodologia

1.4.1 Formulação das blendas resinosas experimentais

No presente estudo foi utilizada uma nova classe de metacrilatos contendo grupamentos uretanas. Foram formuladas 18 blendas resinosas contendo dimetacrilatos elastoméricos (comercialmente denominados ExothanesTM 8, 9,10, 24, 26, 32) e 3 contendo Uretano dimetacrilato (UDMA) como controle. Para cada blenda um sistema de fotoiniciação foi adicionado, sendo unitário, apenas com canforoquinona (CQ); binário, com CQ e etil 4-dimetilaminobenzoato (EDAB) como co-iniciador; e ternário com CQ, EDAB e hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPI). A figura 6 apresenta a composição química dos sistemas utilizados no estudo e do grupo de controle.

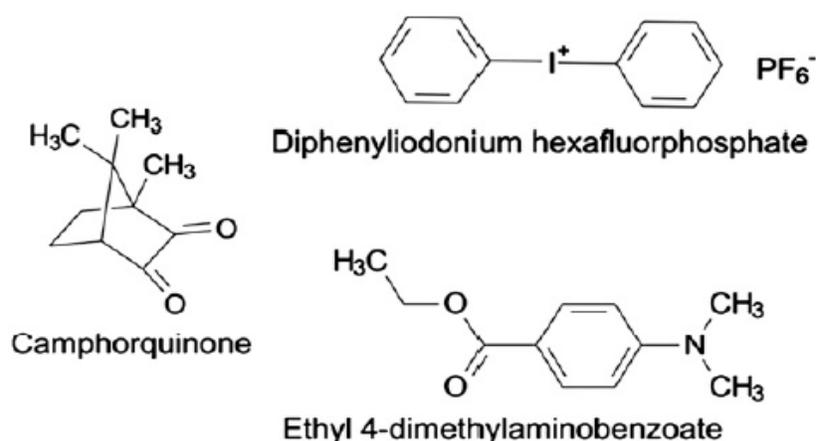


Figura 6: Estrutura molecular dos foto-iniciadores e co-iniciadores utilizados nas resinas experimentais analisadas (ELY *et al.*, 2012).

Os subgrupos foram formados de acordo com o sistema de iniciação: (1) subgrupo primário contendo três gramas dos monômeros indicados anteriormente e 0,012 gramas de canforoquinona como iniciador; (2) subgrupo binário contem as mesmas quantidades de monômero e canforoquinona, porém foram adicionados 0,024 gramas de EDAB, que agiu como co-iniciador do processo de polimerização, pois gera mais um sítio vago e; (3) subgrupo ternário que contém as mesmas quantidades de cada um dos monômeros, CQ, EDAB e 0,03 gramas de DPI que similarmente ao EDAB

gera sítios vagos para as reações radicalares em cadeia, porém o DPI pode gerar de dois a três sítios o que acelera o processo de polimerização. Na tabela 2 podemos observar os 21 grupos conforme descrito anteriormente, também são apresentadas as características que foram comparadas ao final do estudo nos resultados obtidos de grau de conversão e tensão de contração, obtidas do site do fornecedor (Esstech). Após a formulação as amostras foram armazenadas em um porta-amostras adequado e mantidas refrigeradas até a realização dos ensaios. A correta preparação e armazenagem possibilitaram que os materiais testados no presente trabalho possibilitou que as hipóteses levantadas no início do projeto, com base nos dados fornecidos pelo fabricante dos biopolímeros, pudessem ser avaliadas e analisadas corretamente de acordo com as metodologias de avaliação e de grau e cinética de conversão e tensão de contração que foram descritas na sequência desse capítulo.

Tabela 2 - Monômeros que serão utilizados neste projeto: o UDMA dimetacrilato convencional (DC) e dimetacrilatos elástoméricos (DE) e seus sistemas de iniciação. Os valores apresentados na tabela foram obtidos do site da Esstech, todos os monômeros avaliados no estudo foram fornecidos pela Esstech.

Monômero	Iniciador	Conversão %	Tensão de contração
Exothane 8	CQ	94,2	0,3
	CQ+EDAB		
	CQ+EDAB+DPI		
Exothane 9	CQ	96,8	0,3
	CQ+EDAB		
	CQ+EDAB+DPI		
Exothane 10	CQ	83,2	0,4
	CQ+EDAB		
	CQ+EDAB+DPI		
Exothane 24	CQ	49,9	2,4
	CQ+EDAB		
	CQ+EDAB+DPI		
Exothane 26	CQ	96,2	0,1
	CQ+EDAB		
	CQ+EDAB+DPI		
Exothane 32	CQ	97,4	0,1
	CQ+EDAB		
	CQ+EDAB+DPI		
UDMA	CQ	75,2	1,6
	CQ+EDAB		
	CQ+EDAB+DPI		

O objetivo de apresentar os dados da tabela 2 é utilizá-los como caráter informativo, pois não se sabe a técnica utilizada para os resultados e o sistema de iniciação utilizado durante a polimerização. A cinética de conversão não foi informada pelo fornecedor dos elastômeros, porém foi analisada no estudo por se tratar de uma característica que impacta diretamente nas aplicações em que os materiais serão destinados tais como adesivos, chapas de impressão de polímeros fotopolimerizáveis, revestimentos de piso, restaurações dentárias, formulações de gel para unhas, entre outras.

1.5.2 Avaliação do grau e cinética de conversão

A cinética de conversão dos diferentes elastômeros fotopolimerizáveis foi avaliada em tempo real por meio de espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (RT-FTIR, Shimadzu Prestige21 Spectrometer, Shimadzu, Japão) equipado com dispositivo de refletância total atenuada (RTA), composto por um cristal horizontal de seleneto de zinco (ZnSe) e espelhos de angulação de 45° (PIKE Technologies, EUA). Um suporte foi acoplado para fixar um diodo emissor de luz (LED, Radian SDI, Bayswater, VIC, Australia) permitindo a padronização da distância de 2 mm entre a extremidade da ponta de fibra ótica e a amostra. As amostras foram dispensadas diretamente no cristal de ZnSe, com auxílio de uma micropipeta (~3 µl), e foto-ativadas por 60 segundos (s). A irradiância utilizada é de aproximadamente 900 mW/cm², sendo mensurada com radiômetro digital (Ophir Optronics, Danvers, MA, EUA). Cada elastômero fotopolimerizável foi analisado em triplicata. Para o monitoramento de varredura foi utilizado o software IRSolution, utilizando a apodização de Happ-Genzel, em uma faixa espectral entre 1750 e 1550 cm⁻¹, resolução de 8 cm⁻¹ e velocidade de deslocamento de espelho de 2,8 mm/s. Além disso, todas as análises foram realizadas em temperatura (25 ± 1°C) e umidade (60 ± 5%) controladas. O grau de conversão, por segundo, foi calculado considerando-se a intensidade da vibração do tipo estiramento da dupla ligação carbono-carbono na frequência de 1635 cm⁻¹. Então, o estiramento simétrico do anel aromático em 1610 cm⁻¹ das amostras polimerizadas e

não polimerizadas foi utilizado como padrão interno. Posteriormente, os dados foram plotados em uma curva ajustada pelo parâmetro regressivo não-linear de Hill 3 e foi calculada a taxa de polimerização.

1.4.3 Avaliação da tensão de contração

O teste de tensão de contração (TC) foram realizados em máquina universal de ensaios mecânicos (Electro Puls E3000, Instron, Norwood, MA, EUA), tendo bastões de vidro (5 mm de diâmetro) como substratos de colagem. Estes bastões foram obtidos em dois comprimentos diferentes (13 e 28 mm), sendo que o maior deles foi acoplado a uma garra superior, enquanto o menor, na garra inferior da Instron. As imagens das garras devidamente projetadas para a Instron podem ser observadas na Figura 7. As superfícies que foram posicionadas em contato com as blendas experimentais foram asperizadas com lixa #180, enquanto que a superfície oposta do bastão menor foi polida na seguinte seqüência: lixas #600, #1200, #1800, #2100 e disco de feltro com pasta de alumina 1 μm .

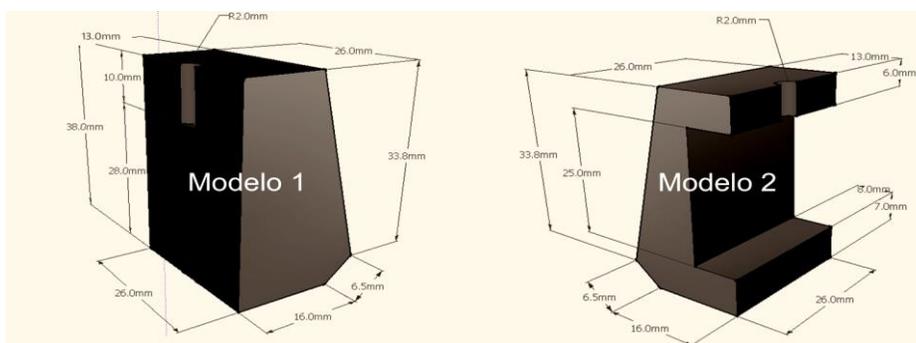


Figura 7: Dispositivos que foram utilizados como garra superior (Modelo 1) e inferior (Modelo 2) da Instron para avaliação da tensão de contração, sendo que dois dispositivos de cada modelo serão utilizados para o posicionamento dos bastões de vidro. Note que o Modelo 2 apresenta um espaço interno, que quando em posição com o seu par, permitirá o acoplamento da luz foto-ativadora.

A inserção dos materiais experimentais nas superfícies asperizadas dos bastões foi realizada após a aplicação de silano (Silano, Angelus, Londrina, PR, Brasil), seguida de uma camada de adesivo *Scotchbond Multi-purpose* (3M ESPE, St. Paul, MN, EUA).

A espessura de cada amostra é de 1 mm, tendo conformação cilíndrica. Um extensômetro (modelo 2630-101, Instron) foi acoplado aos bastões a fim de manter-se a distância entre eles constante. A foto-ativação dos materiais foi realizada com o mesmo LED descrito anteriormente, que foi posicionado entre as garras inferiores (Figura 7) e 0,5 mm afastados do bastão menor. Durante a foto-ativação (30 s), o extensômetro manteve a espessura da amostra constante, e, com isso, ela não se deformou volumetricamente. Por conseqüência, ela desenvolveu uma força, cujo valor máximo foi dividido pela área de secção transversal do bastão, obtendo-se assim a tensão de contração máxima ($n=7$). Além disso, a força desenvolvida foi monitorada desde 10 s antes da foto-ativação até 10 minutos após.

1.4.4 Tratamento estatístico

Para a realização da análise estatística dos dados que foram obtidos, o programa estatístico Sigmaplot 12 (Systat Software Inc, Chicago, IL, EUA) foi utilizado. Os dados foram verificados quanto à distribuição normal de igualdade de variâncias como requisito para a utilização de testes ou análises paramétricas. Quando necessário, o método complementar de Tukey foi utilizado.

1.5 Orçamento

Recurso que foram utilizado para a execução do presente projeto:

PROJETO E FONTE FINANCIADORA	VALOR (R\$)
Chamada pública MCT/FINEP/AÇÃO TRANSVERSAL – NANOTECNOLOGIA – 05/2009 , nº do convênio: 01.10.0709.01; título do convênio: Biomateriais nanoestruturados para aplicações odontológicas.	924.728,00

A relação de itens de contrapartida do presente projeto está demonstrada a seguir:

REAGENTES E INSUMOS	
Descrição	Custo (R\$)
Reagentes orgânicos	1240,00
Reagentes inorgânicos	210,00
Vidrarias para manipulação e análise das formulações	600,00
Equipamentos	750,00
TOTAL	2800,00

2 RELATÓRIO DO TRABALHO DE CAMPO

Este trabalho é apresentado de acordo com a estrutura em artigos (nível de descrição 4) prevista no Manual de Normas para Teses, Dissertações e Trabalhos Acadêmicos da Universidade Federal de Pelotas. O artigo apresentado está formatado de acordo com as instruções do roteiro para elaboração do livro sobre os trabalhos premiados no CIC e ENPOS 2013.

ESTUDO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO E DA TENSÃO DE CONTRAÇÃO DE NOVOS ELASTÔMEROS CONTENDO DIFERENTES SISTEMAS DE INICIAÇÃO

Guilherme Duarte de Barros¹; Eliseu Aldrighi Münchow²; Lucas da Silva Alves³; Carine Tais Welter Meereis²; Sergio da Silva Cava¹; Fabrício Aulo Ogliari^{1,2}

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Rua Félix da Cunha, 809, 96010-000, Pelotas, RS, Brasil.

² Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil.

³ Bacharelado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil.

Resumo:

O objetivo deste estudo foi caracterizar a cinética de polimerização e a tensão de contração (TC) de novos dimetacrilatos elastoméricos (Exotanos). Os Exotanos utilizados foram os seguintes: 8, 9, 10, 24 e 32; dimetacrilato de uretana (UDMA) foi utilizado como controle. Cada monômero foi separado em 3 subgrupos conforme o sistema de iniciação adicionado: unitário, contendo apenas canforoquinona (CQ); binário, contendo CQ e etil 4-dimetilaminobenzoato (EDAB); e ternário, contendo CQ, EDAB e hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPI). Cada blenda resinosa foi avaliada quanto à cinética de polimerização ao longo de 60s de foto-ativação (FTIR) e quanto à TC monitorada por 10 minutos (Instron). Os dados de TC foram analisados por ANOVA dois fatores e Tukey ($p < 0,05$). O grau de conversão (GC) variou de 16,8 a 80%, sendo menor para o Exotano 24 e maior para o Exotano 32. O sistema binário promoveu maior GC do que o sistema unitário. UDMA gerou maior TC do que os Exotanos, independente do sistema de iniciação. Conclui-se que o tipo de monômero e sistema de iniciação influencia na polimerização e TC do material. Os Exotanos parecem ter o potencial de aumentarem o grau de polimerização e simultaneamente reduzir a TC de materiais dentários.

Palavras-chave: Análise de estresse dental, Elastômeros, Polimerização.

Abstract:

The aim of this study was to characterize the kinetic of polymerization and shrinkage stress (SS) of new elastomeric dimethacrylates (Exothanes). The Exothanes used were as follow: 8, 9, 10, 24, and 32; dimethacrylate urethane (UDMA) was used as control. Each monomer was separated in three subgroups according to the initiation system added: unitary, with only camphorquinone (CQ); binary, with CQ and ethyl 4-dimethylamino benzoate (EDAB); and ternary, with CQ, EDAB, and diphenyliodonium hexafluorophosphate (DPI). Each resin blend was evaluated by kinetic of polymerization analysis for 60s of light-activation (FTIR) and by SS test monitored for 10 minutes (Instron). The SS data were analyzed by two way ANOVA and Tukey's test ($p < 0.05$). The degree of conversion ranged from 16.8 to 80%, where Exothane 24 showed the lowest values and Exothane 32 the highest ones. The binary system resulted in higher DC mean values than unitary. UDMA presented higher SS than the Exothanes, independent on the initiation system. In conclusion, the type of monomer and initiation system influenced on the polymerization and on the SS of the material. The Exothanes seem to present the potential of improving degree of conversion and simultaneously reduce the SS of dental materials.

Keywords: Dental stress analysis, Elastomers, Polymerization.

Fonte de financiamento: Centro Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

INTRODUÇÃO

Os elastômeros são polímeros que, na temperatura ambiente, podem deformar no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao comprimento original rapidamente após o esforço. Devido a suas excelentes propriedades físicas e satisfatórias resistência ao corte, ao entalhe e à abrasão, dentre outras características, os elastômeros têm sido utilizados em diversas aplicações, tais como: pneus e tubos, mangueiras, produtos químicos e óleos, vedações e O-rings, biqueiras e também em solas (Canevarolo Jr. 2002). Atualmente, os elastômeros começaram a ser explorados também na medicina e na odontologia (Münchow et al. 2014).

Recentemente, novos tipos de monômeros foram incorporados à indústria química. Os *ExothanesTM* (Exotanos) são elastômeros que foram categorizados como o maior avanço tecnológico da indústria Esstech na área da química de uretanas, que poderiam ser utilizadas em uma ampla gama de aplicações com elevada exigência de desempenho, incluindo aplicações biomédicas (Esstech 2012). Os Exotanos apresentam diferentes características físicas quando comparados ao dimetacrilato de uretana (UDMA), que é um monômero comumente utilizado em aplicações biomédicas, tais como propriedades de alongamento e de resistência superiores. Além disso, esses monômeros têm potencial de atingir elevados valores de conversão, o que é extremamente desejável em materiais destinados a bioaplicações.

Os Exotanos apresentam características elastoméricas, o que lhes confere uma maior mobilidade para relaxar a cadeia polimérica durante o processo de polimerização. Existem vários tipos de Exotanos e apenas um trabalho na literatura investigando o desempenho deles (Münchow et al. 2014). Este único estudo formulou sistemas adesivos odontológicos experimentais contendo diferentes tipos de Exotanos a fim de avaliá-los quanto ao grau de conversão e resistência de união à dentina. Os autores concluíram que os adesivos experimentais demonstraram satisfatório grau de conversão, com alguns atingindo quase conversão total; entretanto, as formulações preparadas não promoveram bons resultados de adesão, pelo menos não nas condições avaliadas. Mesmo assim, estes novos monômeros podem ser potencialmente utilizados para diferentes situações.

Considerando que a aplicação inicial dos Exotanos foi na área odontológica, duas propriedades são de grande interesse para este campo de atuação: o grau de conversão (GC) e a tensão de contração (TC). O GC é uma medida do percentual de duplas ligações de carbono que foram convertidas em ligações simples de carbono para formar um polímero (Ogliari et al. 2006). Quanto maior o GC, melhor as propriedades mecânicas, a resistência ao desgaste e muitas outras propriedades essenciais para o desempenho de um polímero (Ferracane 2006). Por sua vez, a TC é um fenômeno físico oriundo da contração de polimerização que materiais poliméricos sofrem em situações de confinamento; por sua vez, a contração de polimerização é uma propriedade intrínseca de alguns materiais odontológicos (por exemplo, os compósitos resinosos) em decorrência da aproximação dos monômeros durante o seu processo de polimerização e consequente redução volumétrica (Braga et al. 2006). Contudo, a TC é considerada como um dos principais problemas relacionado ao tratamento restaurador atual utilizando-se estes compósitos

resinosos (Versluis & Versluis-Tantbirojn 2011), principalmente porque estes materiais apresentam rigidez e pouca capacidade de deformação durante a polimerização, aumentando a TC (Braga et al. 2005).

Uma alternativa a esta problemática seria a utilização de monômeros menos rígidos, já que os mesmos apresentariam mobilidade durante a polimerização, podendo liberar tensão; monômeros elastoméricos possuem menor rigidez que os monômeros convencionalmente utilizados na odontologia, porém, eles ainda não foram completamente caracterizados. Além disso, as propriedades físicas, bem como a transformação de monômeros em polímero, são diretamente influenciadas pelo tipo de sistema de iniciação utilizado para iniciar/ativar a reação de polimerização (Ely et al. 2012).

Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a cinética de polimerização e tensão de contração de resinas experimentais contendo diferentes tipos de Exotanos e sistemas de iniciação. As hipóteses formuladas foram: (1) os Exotanos apresentarão melhor grau de conversão do que o controle; (2) os Exotanos desenvolverão menor tensão de contração quando comparados ao controle; e (3) o tipo de sistema de iniciação influenciará tanto a cinética de polimerização como a tensão de contração das resinas contendo os Exotanos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Formulação das blendas resinosas experimentais

Foram formuladas blendas resinosas contendo os Exotanos 8, 9, 10, 24, ou 32; UDMA foi utilizado como controle. Para cada grupo de monômero, três blendas foram obtidas segundo o tipo de sistema de iniciação adicionado: unitário, apenas com canforoquinona (CQ); binário, com CQ e etil 4-dimetilaminobenzoato (EDAB); e ternário, com CQ, EDAB e hexafluorofosfato de difeniliodonio (DPI). A Figura 1 apresenta a estrutura molecular dos iniciadores de polimerização utilizados no estudo.

Os subgrupos foram formados de acordo com o sistema de iniciação: (1) subgrupo unitário contendo três gramas (g) do respectivo monômero indicado anteriormente e 0,012g de CQ como iniciador; (2) subgrupo binário contendo 3g do respectivo monômero, 0,012g de CQ e 0,024 gramas de EDAB, que agiu como co-iniciador; e (3) subgrupo ternário contendo 3g do respectivo monômero, 0,012g de CQ, 0,024g de EDAB e 0,03 gramas de DPI, que similarmente ao EDAB, atuou como co-iniciador ou acelerador do processo de polimerização.

Apenas como forma de comparação, a Tabela 1 ilustra os valores de grau de conversão e tensão de contração dos monômeros utilizados no presente estudo. Os dados foram obtidos do site da Esstech (Esstech 2012), a empresa que produz os monômeros. O objetivo de apresentar esta tabela foi utilizar os dados como caráter informativo, pois não se sabe o tipo de sistema de iniciação que a empresa utilizou para a caracterização dos monômeros. Ainda, a cinética de polimerização não foi informada no site.

Avaliação do grau e cinética de conversão

A cinética de conversão dos Exotanos foi avaliada em tempo real por meio de espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (RT-FTIR, Shimadzu Prestige21 Spectrometer, Shimadzu, Japão) equipado com dispositivo de refletância total atenuada (RTA), composto por um cristal horizontal de seleneto de zinco (ZnSe) e espelhos de angulação de 45° (PIKE Technologies, EUA). Um suporte foi acoplado para fixar um diodo emissor de luz (LED, Radian SDI, Bayswater, VIC, Australia) permitindo a padronização da distância de 1 mm entre a extremidade da ponteira de fibra ótica e a amostra. As amostras foram dispensadas diretamente no cristal de ZnSe, com auxílio de uma micropipeta (~3 µl), e foto-ativadas por 60 segundos (s). A irradiância utilizada foi de aproximadamente 900 mW/cm², sendo mensurada com radiômetro digital (Ophir Optronics, Danvers, MA, EUA). Cada Exotano foi analisado em triplicata. Para o monitoramento de varredura foi utilizado o software IRSolution, utilizando a apodização de Happ-Genzel, em uma faixa espectral entre 1750 e 1550 cm⁻¹, resolução de 8 cm⁻¹ e velocidade de deslocamento de espelho de 2,8 mm/s. Além disso, todas as análises foram realizadas em temperatura (25 ± 1°C) e umidade (60 ± 5%) controladas. O grau de conversão, segundo após segundo, foi calculado considerando-se a intensidade da vibração do tipo estiramento da dupla ligação carbono-carbono na frequência de 1635 cm⁻¹. Então, o estiramento simétrico do anel aromático em 1610 cm⁻¹ das amostras polimerizadas e não polimerizadas foi utilizado como padrão interno. Posteriormente, os dados foram plotados em uma curva ajustada pelo parâmetro regressivo não-linear de Hill 3 e foi calculada a taxa de polimerização (Ogliari et al. 2006).

Avaliação da tensão de contração

O teste de tensão de contração (TC) foi realizado em máquina universal de ensaios mecânicos (Electro Puls E3000, Instron, Norwood, MA, EUA), tendo bastões de vidro (5 mm de diâmetro) como substratos de colagem. Estes bastões foram obtidos em dois comprimentos

diferentes (13 e 28 mm), sendo que o maior deles foi acoplado a uma garra superior, enquanto o menor, na garra inferior da Instron. As imagens das garras devidamente projetadas para a Instron podem ser observadas na Figura 2. As superfícies que foram posicionadas em contato com as blindas experimentais foram asperizadas com lixa #180-, enquanto que a superfície oposta do bastão menor foi polida na seguinte seqüência: lixas #600-, #1200-, #1800-, #2100, #2500- e disco de feltro com pasta de alumina 1 μ m. A inserção dos materiais experimentais nas superfícies asperizadas dos bastões foi realizada após a aplicação de silano (Silano, Angelus, Londrina, PR, Brasil). A espessura de cada amostra foi de 1 mm, tendo conformação cilíndrica. A foto-ativação dos materiais foi realizada com o mesmo LED descrito anteriormente, que foi posicionado entre as garras inferiores (Figura 2 – modelo 2) e 0,5 mm afastados do bastão menor. Durante a foto-ativação (40s), o equipamento manteve a espessura da amostra constante por meio da utilização de um extensômetro, e, com isso, ela não se deformou volumetricamente. Por consequência, ela desenvolveu uma força, cujo valor máximo foi dividido pela área de secção transversal do bastão, obtendo-se assim a tensão de contração máxima (n=5). Além disso, a força desenvolvida foi monitorada desde 10s antes da até 10 minutos após a foto-ativação (Goncalves et al. 2012).

Análise estatística

O programa estatístico Sigmaplot 12 (Systat Software Inc., Chicago, IL, EUA) foi utilizado na análise estatística dos dados de tensão de contração, os quais foram analisados com Análise de Variância 2 vias e teste complementar de Tukey, com nível de significância de 5%.

RESULTADOS

Cinética de polimerização e grau de conversão

A cinética e taxa de polimerização e o grau de conversão ao longo de 60s dos diferentes monômeros contendo os diferentes sistemas de iniciação estão demonstrados na Figura 3.

O sistema unitário foi capaz de desencadear a reação de polimerização dos monômeros (Figura 3-a); porém, os Exotanos 8, 9 e 32 obtiveram melhor grau de conversão final (maior ou igual a 50%) quando comparados aos demais, inclusive o controle. Ainda, a velocidade da reação de polimerização foi influenciada pelo tipo de monômero, já que o Exotano 8 converteu grande

quantidade de duplas ligações nos primeiros 5 segundos da reação ($T_P^{m\acute{a}x.} = 8\%.s$), enquanto que o Exotano 32 demonstrou uma $T_P^{m\acute{a}x.}$ de $4\%.s$ durante os 10 primeiros segundos de reação (Figura 3-b); os demais monômeros apresentaram velocidade de reação similar, com exceção do Exotano 24, o qual resultou em lenta conversão de duplas ligações em simples, resultando inclusive no menor grau de conversão do estudo (15%) (Figura 3-a,b).

A adição do sistema binário favoreceu a polimerização dos monômeros, já que todos atingiram um grau de conversão superior quando comparados à utilização do sistema unitário. Mais uma vez, os Exotanos 9 e 32 resultaram nos valores mais altos (próximos de 80%), seguidos pelos Exotanos 8, 10 e o controle (Figura 3-c); o Exotano 24 apresentou grau de conversão final próximo de 25% e inferior aos demais monômeros. Os Exotanos 9 e 32 demonstraram taxa de polimerização mais rápida que os demais ($T_P^{m\acute{a}x.}$ de $5,1\%.s$ e $8,6\%.s$, respectivamente) (Figura 3-d).

Por sua vez, o sistema ternário não resultou em melhor grau de conversão dos monômeros quando comparado ao sistema binário (Figura 3-e). Contudo, parece ter influenciado a taxa de polimerização, já que a velocidade da reação aumentou para o controle e os Exotanos 8, 10 e 24 (Figura 3-f).

Tensão de contração

Os dados de tensão de contração obtidos para os diferentes monômeros contendo os diferentes sistemas de iniciação estão apresentados na Tabela 2.

O controle (UDMA) gerou os maiores valores de tensão de contração, independente do sistema de iniciação utilizado. Em seguida, o Exotano 9 promoveu maior tensão que os demais Exotanos quando polimerizado a partir do sistema unitário, ao passo que nos grupos dos sistemas binário e ternário, o Exotano 24 desenvolveu maior tensão do que os outros. Os Exotanos 8, 10 e 32 produziram as tensões mais baixas do estudo, independente do sistema de iniciação adicionado.

O sistema de iniciação influenciou os dados de tensão dependendo do monômero avaliado. Enquanto o UDMA desenvolveu maiores valores de tensão nos sistemas binário e ternário, os Exotanos 9 e 24 foram apenas com o sistema binário. Ao contrário, os Exotanos 8, 10 e 32 produziram tensão de contração similar, independente do sistema de iniciação.

DISCUSSÃO

A primeira hipótese do estudo foi a de que os Exotanos apresentarão melhor grau de conversão do que o controle. Considerando que nem todos os Exotanos resultaram em maior conversão de monômeros quando comparados ao UDMA (Figura 3), esta hipótese pode ser parcialmente aceita.

A conversão de monômeros em redes poliméricas é influenciada por diversos fatores intrínsecos, como o grau de funcionalidade dos monômeros (número de terminações de duplas ligações na molécula) (Ji et al. 2013), viscosidade (Oguri et al. 2012), reatividade (Sornsuwan & Swain 2012) e o comprimento da cadeia (Ogliari et al. 2008). De acordo com o site da Esstech (Esstech 2012), nenhuma informação referente à massa molar ou estrutura molecular dos Exotanos 8, 10, 24 e 32 foi disponibilizada; dessa maneira, o grau de funcionalidade, o comprimento de cadeia e a reatividade desses monômeros são desconhecidos pela comunidade acadêmica, dificultando a total compreensão dos achados deste estudo. Entretanto, algumas suposições podem ser feitas: os Exotanos 8, 9 e 32 desencadearam uma rápida conversão de monômeros logo nos primeiros segundos da reação (elevada taxa de polimerização, Figura 3-b,d,f), demonstrando serem moléculas bastante reativas e com grande mobilidade espacial; isto sugere que a estrutura molecular destes monômeros é flexível, conforme esperado para um elastômero. Ainda, os Exotanos 10 e 24 demonstraram reatividade menor que os outros Exotanos, porém similar ou inferior ao controle; com isso, podemos inferir que a estrutura molecular destes monômeros é menos flexível ou então que eles são constituídos por um maior número de funcionalidades, o que pode acarretar em maior disponibilidade de duplas ligações, porém transformação limitada das mesmas em ligações simples, resultando em menor grau de conversão e reação de polimerização mais lenta.

Diferentemente dos Exotanos 8, 10, 24 e 32, que foram recentemente lançados no mercado industrial, o Exotano 9 existe há mais tempo, sendo comercializado como dimetacrilato de polietilenoglicol (400) uretana estendido (Item #X-726-0000) (Esstech 2012). Apesar de esse monômero apresentar funcionalidade 2 e alta massa molar (1139,4 g/mol), ele possui baixa viscosidade, o que pode ser um dos fatores que contribuiu para o alto valor de grau de conversão (Figura 3-a,c,e), visto que quanto menor a viscosidade do monômero, melhor a sua mobilidade molecular, e, conseqüentemente, maior a conversão monomérica (Oguri et al. 2012).

A comparação dos resultados obtidos com o controle (UDMA), que é estudado e utilizado amplamente em aplicações biomédicas e odontológicas (Floyd & Dickens 2006; Atai et

al. 2007; Barszczewska-Rybarek 2009; Papakonstantinou et al. 2013; Wei et al. 2013), demonstra que os Exotanos têm grande potencial para tais aplicações, tendo em vista que a maioria dos grupos testados, com exceção do Exotanos 24 (independente do sistema de iniciação) e 10 (com sistema de iniciação ternário), apresentaram valores superiores em relação ao controle. Além disso, se comparados aos dados fornecidos pela Esstech (Tabela 1) e aos dados obtidos no único estudo prévio avaliando os Exotanos (Münchow et al. 2014), os valores de grau de conversão do presente estudo demonstraram algumas diferenças marcantes, o que pode ser explicado pelo tipo de equipamento utilizado para avaliar a polimerização dos materiais: enquanto a Esstech não informa qual equipamento foi utilizado, Münchow et al. (2014) utilizaram um cristal de diamante, que apresenta excelente capacidade de mensuração; não obstante, o presente estudo utilizou um cristal de seleneto de zinco, que apesar de gerar satisfatória análise da polimerização de monômeros em polímero (Ogliari et al. 2006; Ogliari et al. 2008), possui uma menor eficiência e maior possibilidade de causar “ruídos” nas imagens obtidas, limitando a análise dos dados.

A segunda hipótese deste estudo foi a de que os Exotanos desenvolverão menor tensão de contração quando comparados ao controle, e considerando-se os dados apresentados na Tabela 2, esta hipótese pode ser totalmente aceita. A natureza elastomérica dos Exotanos os torna monômeros com baixo módulo de elasticidade, e segundo Braga et al. (2005) esta propriedade influencia diretamente na capacidade do material em desenvolver tensão de contração. Embora o módulo dos Exotanos não tenha sido avaliado neste estudo, é notório perceber que quanto menor a rigidez do material ao longo da reação de polimerização, maior a sua mobilidade molecular, o que possibilita a liberação de tensão.

No entanto, nem todos os Exotanos demonstraram a mesma capacidade de reduzir tensão. Por exemplo, quando comparado com os demais Exotanos, o Exotano 24 resultou em maior tensão de contração quando misturado com os sistemas de iniciação binário e ternário. Interessantemente, embora ele tenha resultado nos menores valores de grau de conversão deste estudo, ele gerou maior tensão, demonstrando mais uma vez que a estrutura molecular do Exotano 24 apresenta menor flexibilidade/mobilidade, dificultando a capacidade do monômero em liberar tensão ao invés de concentrá-la no material (Braga et al. 2005; Goncalves et al. 2012). Outro exemplo foi o Exotano 10, que quando misturado com o sistema unitário, e mesmo apresentando grau de conversão menor que a maioria dos outros Exotanos, desenvolveu maior tensão de contração.

O presente estudo formulou uma terceira e última hipótese: o tipo de sistema de iniciação

influenciará tanto a cinética de polimerização como a tensão de contração das resinas contendo os Exotanos. Segundo os dados apresentados na Figura 3 e Tabela 2, esta hipótese pode ser apenas parcialmente aceita, já que tanto a polimerização quanto à tensão de contração desenvolvida foram diferentemente influenciadas pelo tipo de iniciadores utilizados.

Após análise da cinética de polimerização comparando os sistemas de iniciação entre si, pode-se perceber que o sistema binário resultou em maiores valores de grau de conversão dos monômeros, embora a diferença tenha sido, de maneira geral, mais sutil para uns monômeros do que para outros (Figura 3-a,c,e). Isto está de acordo com a literatura visto que a combinação CQ/EDAB é eficaz em promover a polimerização de dimetacrilatos (Ely et al. 2012; Munchow et al. 2013); na verdade, este sistema tem sido convencionalmente utilizado como iniciador e co-iniciador, respectivamente, de materiais dentários foto-polimerizáveis. A CQ é um foto-iniciador do tipo II, o qual necessita obrigatoriamente de um co-iniciador para permitir que a reação se propague de monômero em monômero (formação de radicais livres) (Musanje et al. 2009). Contudo, os dados do presente estudo demonstraram que a CQ como única substância iniciadora (sistema unitário) também resultou em polimerização (Figura 3-a,b). Este fato esclarece que os monômeros utilizados (UDMA e os Exotanos) atuaram como co-iniciadores da CQ. Este achado é extremamente importante à odontologia visto que substâncias co-iniciadoras como o EDAB (ou qualquer outro co-iniciador derivado das aminas terciárias) podem acarretar em efeitos citotóxicos ao dente/indivíduo (Demarco et al. 2001), bem como prejudicar a reação de polimerização em algumas situações clínicas adversas (De Munck et al. 2005; Franco et al. 2005; Munchow et al. 2013). Dessa maneira, a possibilidade de se polimerizar monômeros sem a necessidade do EDAB pode demonstrar um potencial gigantesco de aplicação dentro da biomedicina.

Por fim, o sistema de iniciação ternário, o qual está geralmente associado com o aumento da velocidade da reação de polimerização de monômeros dimetacrilatos (Ogliari et al. 2007), não demonstrou diferença em relação ao sistema binário (Figura 3-c,d,e,f). Além disso, relativo à tensão de contração, o UDMA e os Exotanos 9 e 24 resultaram em maior tensão quando utilizando os sistemas binários e/ou ternários quando comparado ao sistema unitário, provavelmente devido ao menor grau de conversão desses monômeros neste grupo em questão.

Apesar da ausência de explicações mais aprofundadas sobre a química dos diferentes Exotanos avaliados neste estudo, é importante ressaltar que existem métodos de avaliação, para futuros estudos, que poderiam auxiliar na obtenção da massa molar e da fórmula dos demais Exotanos, como as técnicas de cromatografia por penetração de gel (Blagodatskikh et al. 2002;

Liu et al. 2003; Gonzáles-Ortega et al. 2012) e a cromatografia gasosa (Duaij et al. 2013; Yang et al. 2013).

Assim, conclui-se que o tipo de monômero e sistema de iniciação influencia na polimerização e no desenvolvimento de tensão de contração do material. Além disso, os Exotanos avaliados parecem ter o potencial de aumentarem o grau de polimerização e simultaneamente de reduzir a tensão de contração das blendas resinosas.

REFERÊNCIAS

- Atai, M.; Ahmadi, M.; Babanzadeh, S., Watts, D. C. (2007). Synthesis, characterization, shrinkage and curing kinetics of a new low-shrinkage urethane dimethacrylate monomer for dental applications. *Dental Materials*, **23**(8): 1030-1041.
- Barszczewska-Rybarek, I. M. (2009). Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. *Dental Materials*, **25**(9): 1082-1089.
- Blagodatskikh, I. V.; Sutkevich, M. V.; Sitnikova, N. L.; Churochkina, N. A.; Pryakhina, T. A.; Philippova, O. E., Khokhlov, A. R. (2002). Molecular mass characterization of polymers with strongly interacting groups using gel permeation chromatography–light scattering detection. *Journal of Chromatography*, **976**(1-2): 155-164.
- Braga, R. R.; Ballester, R. Y., Ferracane, J. L. (2005). Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. *Dental Materials*, **21**(10): 962-970.
- Braga, R. R.; Boaro, L. C.; Kuroe, T.; Azevedo, C. L., Singer, J. M. (2006). Influence of cavity dimensions and their derivatives (volume and 'C' factor) on shrinkage stress development and microleakage of composite restorations. *Dental Materials*, **22**(9): 818-823.
- Canevarolo Jr., S. V. (2002). Síntese de polímeros. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo, Artliber Editora: 90-91.
- De Munck, J.; Van Landuyt, K.; Peumans, M.; Poitevin, A.; Lambrechts, P.; Braem, M., Van Meerbeek, B. (2005). A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. *Journal of Dental Research*, **84**(2): 118-132.
- Demarco, F. F.; Tarquinio, S. B.; Jaeger, M. M.; de Araujo, V. C., Matson, E. (2001). Pulp response and cytotoxicity evaluation of 2 dentin bonding agents. *Quintessence International*, **32**(3): 211-220.
- Duajj, O. K.; Alghamdi, A., Al-Saigh, Z. Y. (2013). Solubility and surface thermodynamics of conducting polymers by inverse gas chromatography. III: Polypyrrole chloride. *Journal of Chromatography*, **1291**(0): 137-145.
- Ely, C.; Schneider, L. F.; Ogliari, F. A.; Schmitt, C. C.; Correa, I. C.; Lima Gda, S.; Samuel, S. M., Piva, E. (2012). Polymerization kinetics and reactivity of alternative initiators systems for use in light-activated dental resins. *Dental Materials*, **28**(12): 1199-1206.

- Esstech, Inc. (2012) Disponível em: <<http://catalog.esstechinc.com/viewitems/all-categories/esstech-specialty-chemicals-exothane?>> Acesso em: 17 jul. 2012.
- Ferracane, J. L. (2006). Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dental Materials*, **22**(3): 211-222.
- Floyd, C. J., Dickens, S. H. (2006). Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dental Materials*, **22**(12): 1143-1149.
- Franco, E. B.; Lopes, L. G.; D'Alpino, P. H., Pereira, J. C. (2005). Influence of pH of different adhesive systems on the polymerization of a chemically cured composite resin. *Brazilian Dental Journal*, **16**(2): 107-111.
- Goncalves, F.; Boaro, L. C.; Ferracane, J. L., Braga, R. R. (2012). A comparative evaluation of polymerization stress data obtained with four different mechanical testing systems. *Dental Materials*, **28**(6): 680-686.
- González-Ortega, O.; Porath, J., Guzmán, R. (2012). Adsorption of peptides and small proteins with control access polymer permeation to affinity binding sites. Part I: Polymer permeation-immobilized metal ion affinity chromatography separation adsorbents with polyethylene glycol and immobilized metal ions. *Journal of Chromatography*, **1227**(0): 115-125.
- Ji, L. L.; Chang, W. K.; Cui, M., Nie, J. (2013). Photopolymerization kinetics and volume shrinkage of 1,6-hexanediol diacrylate at different temperature. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, **252**: 216-221.
- Liu, Y.; Bo, S.; Zhu, Y., Zhang, W. (2003). Determination of molecular weight and molecular sizes of polymers by high temperature gel permeation chromatography with a static and dynamic laser light scattering detector. *Polymer*, **44**(23): 7209-7220.
- Münchow, E. A.; de Barros, G. D.; Alves, L. S.; Valente, L. L.; Cava, S. S., Ogliari, F. A. (2014). Effect of elastomeric monomer as polymeric matrix of experimental adhesive systems: degree of conversion and bond strength characterization. *Applied Adhesion Science*, **2**(3): 1-9.
- Munchow, E. A.; Valente, L. L.; Peralta, S. L.; Fernandez, M. R.; Lima Gda, S.; Petzhold, C. L.; Piva, E., Ogliari, F. A. (2013). 1,3-Diethyl-2-thiobarbituric acid as an alternative cointiator for acidic photopolymerizable dental materials. *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*, **101**(7): 1217-1221.

- Musanje, L.; Ferracane, J. L., Sakaguchi, R. L. (2009). Determination of the optimal photoinitiator concentration in dental composites based on essential material properties. *Dental Materials*, **25**(8): 994-1000.
- Ogliari, F. A.; de Sordi, M. L.; Ceschi, M. A.; Petzhold, C. L.; Demarco, F. F., Piva, E. (2006). 2,3-Epithiopropyl methacrylate as functionalized monomer in a dental adhesive. *Journal of Dentistry*, **34**(7): 472-477.
- Ogliari, F. A.; Ely, C.; Petzhold, C. L.; Demarco, F. F., Piva, E. (2007). Onium salt improves the polymerization kinetics in an experimental dental adhesive resin. *Journal of Dentistry*, **35**(7): 583-587.
- Ogliari, F. A.; Ely, C.; Zanchi, C. H.; Fortes, C. B.; Samuel, S. M.; Demarco, F. F.; Petzhold, C. L., Piva, E. (2008). Influence of chain extender length of aromatic dimethacrylates on polymer network development. *Dental Materials*, **24**(2): 165-171.
- Oguri, M.; Yoshida, Y.; Yoshihara, K.; Miyauchi, T.; Nakamura, Y.; Shimoda, S.; Hanabusa, M.; Momoi, Y., Van Meerbeek, B. (2012). Effects of functional monomers and photo-initiators on the degree of conversion of a dental adhesive. *Acta Biomaterialia*, **8**(5): 1928-1934.
- Papakonstantinou, A. E.; Eliades, T.; Cellesi, F.; Watts, D. C., Silikas, N. (2013). Evaluation of UDMA's potential as a substitute for Bis-GMA in orthodontic adhesives. *Dental Materials*, **29**(8): 898-905.
- Sornsuwan, T., Swain, M. V. (2012). The effect of margin thickness, degree of convergence and bonding interlayer on the marginal failure of glass-simulated all-ceramic crowns. *Acta Biomateriali*, **8**(12): 4426-4437.
- Versluis, A., Versluis-Tantbirojn, D. (2011). Filling cavities or restoring teeth? *Journal of the Tennessee Dental Association*, **91**(2): 36-42; quiz 42-33.
- Wei, Y. J.; Silikas, N.; Zhang, Z. T., Watts, D. C. (2013). The relationship between cyclic hygroscopic dimensional changes and water sorption/desorption of self-adhering and new resin-matrix composites. *Dental Materials*, **29**(9): e218-226.
- Yang, R.; Zhao, J., Liu, Y. (2013). Oxidative degradation products analysis of polymer materials by pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry. *Polymer Degradation and Stability*, **98**(12): 2466-2472.

Tabelas

Tabela I. Monômeros utilizados neste estudo com os respectivos valores de grau de conversão e tensão de contração fornecidos no site da Esstech (Esstech 2012).

Monômeros	UDMA	Monômeros elastoméricos				
		Exotano 8	Exotano 9	Exotano 10	Exotano 24	Exotano 32
Grau de conversão (%)	75,2	94,2	96,8	83,2	49,9	97,4
Tensão de contração (MPa)	1,6	0,3	0,3	0,4	2,4	0,1

UDMA: dimetacrilato de uretana.

Tabela II. Médias (desvio padrão) dos valores máximos de tensão de contração (MPa) dos diferentes monômeros contendo diferentes sistemas de iniciação.

Monômero	Sistema de iniciação		
	Unitário	Binário	Ternário
UDMA	^A 3,6 (0,24) ^b	^A 6,0 (1,05) ^a	^A 6,2 (0,56) ^a
Exotano 8	^C 0,3 (0,09) ^a	^D 0,6 (0,10) ^a	^{CD} 0,6 (0,07) ^a
Exotano 9	^B 1,1 (0,21) ^b	^C 1,8 (0,20) ^a	^C 1,2 (0,32) ^b
Exotano 10	^C 0,2 (0,03) ^a	^D 0,7 (0,13) ^a	^{CD} 0,6 (0,09) ^a
Exotano 24	^C 0,2 (0,04) ^c	^B 3,6 (0,55) ^a	^B 2,9 (0,19) ^b
Exotano 32	^C 0,3 (0,04) ^a	^D 0,5 (0,06) ^a	^D 0,4 (0,06) ^a

Letras maiúsculas distintas antes da média indicam diferença estatisticamente significativa entre os monômeros e dentro de cada sistema de iniciação (coluna) ($p < 0,05$); e letras minúsculas distintas após a média indicam diferença estatisticamente significativa entre os sistemas de iniciação e dentro de cada monômero (linha) ($p < 0,05$).

Figuras

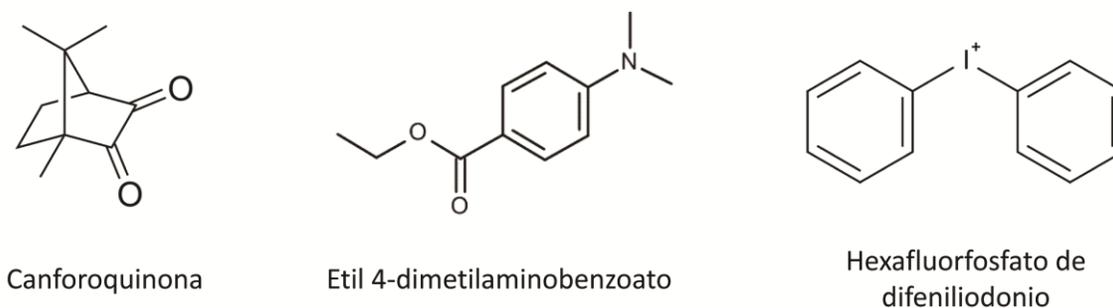


Figura 1. Estrutura molecular dos iniciadores/co-iniciadores utilizados para a formulação das resinas experimentais.

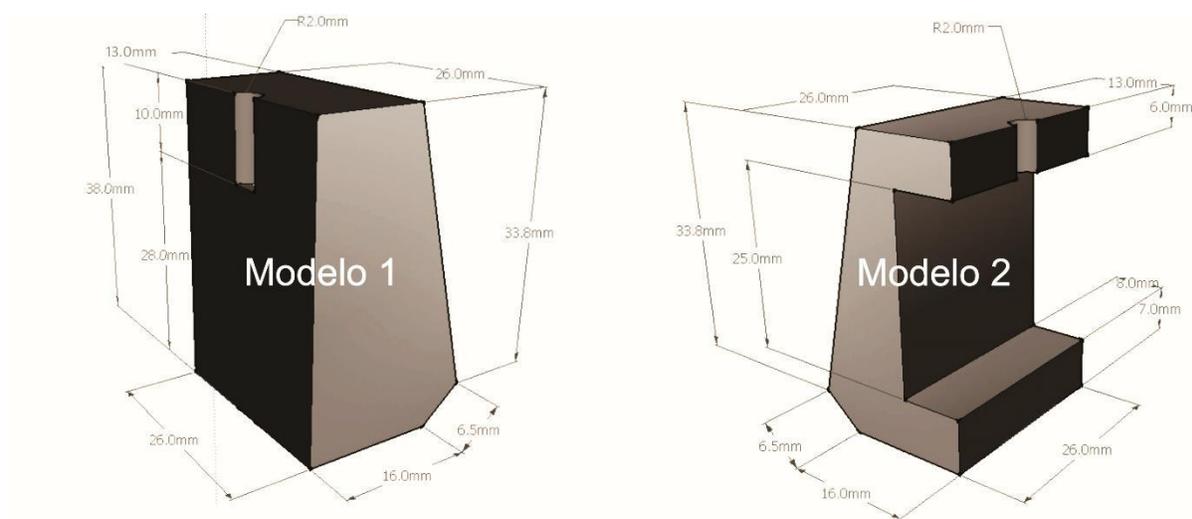


Figura 2. Dispositivos que foram utilizados como garra superior (Modelo 1) e inferior (Modelo 2) da Instron para avaliação da tensão de contração.

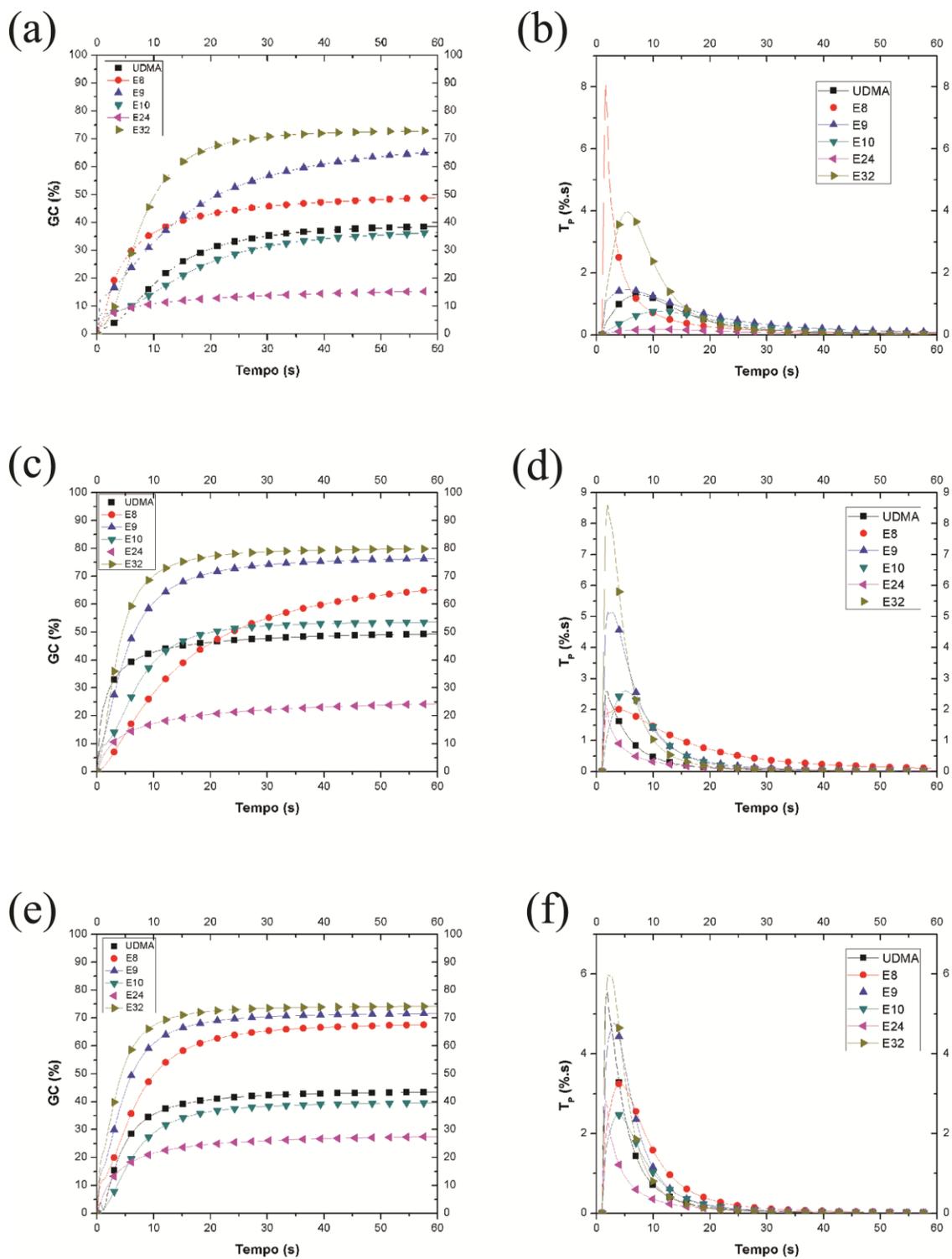


Figura 3. Cinética, grau de conversão (GC) e taxa de polimerização (T_p) dos Exotanos contendo sistema de iniciação unitário (a,b), binário (c,d) ou ternário (e,f).

2.1 Conclusão

O presente estudo comparou a influencia dos diferentes sistemas de iniciação entre os monômeros e a influência nas características de cinética, grau e taxa de conversão e tensão de contração desses novos elastômeros (*ExothanesTM*) e do grupo de controle UDMA.

O grupo de controle UDMA apresentou resultados similares aos encontrados na literatura (Münchow *et al.*, 2014), em termos de cinética de conversão e grau de conversão apresentou o menores valores de média para o grupo unitário e o sistema binário apresentou os maiores valores de média, porém os *ExothanesTM*, apresentaram valores superiores aos apresentados aos do UDMA, com exceção do grupo E24 (todos os sistemas) e E10 (unitário e ternário). O UDMA apresentou os maiores valores de tensão de contração dentre todos os polímeros avaliados, porém o sistema unitário apresentou valores muito inferiores (3,6 MPa) aos demais sistemas contendo o grupo de controle, o grupo contendo UDMA e sistema de iniciação ternário apresentou o maior valor de tensão de contração dentre todos os polímeros (6,2 Mpa).

O *ExothaneTM* 8 apresentou valores superiores ao UDMA de grau de conversão para todos os sistemas, o sistema binário apresentou uma cinética de conversão inferior ao do UDMA. A tensão de contração encontrada é estatisticamente similar às demais para o sistema unitário, exceto UDMA e E9. Também os três sistemas de iniciação apresentam similaridade estatística em relação à tensão de contração.

O *ExothaneTM* 9 apresentou o segundo maior valor de grau de conversão para o sistema binário, todos os sistemas contendo o E9 apresentaram valores superiores aos do UDMA. Esse monômero apresentou a maior tensão de contração dentre os *ExothanesTM* com sistema unitário (1,1 Mpa), porém esse valor ainda é muito inferior ao apresentado pelo UDMA com o mesmo sistema de iniciação(3,6 Mpa), esse foi o menor valor apresentado dentre os 3 sistemas testados.

O *ExothaneTM* 10 apresentou valores inferiores de grau de conversão em comparação com o UDMA, para os sistemas unitário e ternário. O valores de tensão de contração são similares dentre os três sistemas e o menor valor encontrado no grupo foi no sistema unitário (0,2 Mpa).

O *Exothane*TM 24 demonstrou os menores valores de grau de conversão dentre todos os sistemas avaliados, inclusive o UDMA. A tensão de contração do E24 com o sistema de iniciação binário apresentou o maior dentre todos os *Exothanes*TM, porém o sistema unitário a tensão de contração foi inferior ao UDMA assim como os demais *Exothanes*TM.

O *Exothane*TM 32 apresentou o maior grau de conversão dentre todos os monômeros avaliados (~76,74%), esse resultado foi obtido com o sistema binário, porém o sistema ternário também apresentou valores estatisticamente semelhantes aos do sistema binário. O sistema unitário contendo E32 apresentou valores de GC muito superiores ao controle (~73,57%), eliminando o uso do EDAB e diminuindo o risco de citotoxicidade. Os valores de tensão de contração não apresentaram diferença estatística entre os sistemas contendo E32, o menor foi o unitário (0,3 Mpa).

Através dos resultados das análises foi possível avaliar a influência dos sistemas iniciadores nas propriedades avaliadas, grau de conversão e tensão de contração. Também foi possível comparar o desempenho de novos monômeros, os *Exothanes*TM, em comparação com um elastômero que já é utilizado em aplicações biomédicas. Pelos resultados encontrados é possível concluir que a maioria dos novos elastômeros avaliados possuem propriedades superiores ao do grupo de controle. O grupo que apresentou maior grau de conversão, aliada a uma menor tensão de polimerização foi o E32 com CQ, aliado a eliminação do EDAB que reduz a probabilidade de resposta inflamatória é o que possui mais características desejáveis à uma aplicação biomédica.

Referências

ABEYKOON, C. et al. A review and evaluation of melt temperature sensors for polymer extrusion. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 182, n. 0, p. 16-27, 2012.

ANDRZEJEWSKA, E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 4, p. 605-665, 2001.

ATAI, M. et al. Synthesis, characterization, shrinkage and curing kinetics of a new low-shrinkage urethane dimethacrylate monomer for dental applications. **Dental Materials**, v. 23, n. 8, p. 1030-1041, 2007.

BARSZCZEWSKA-RYBAREK, I. M. Structure–property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. **Dental Materials**, v. 25, n. 9, p. 1082-1089, 2009.

BLAGODATSKIKH, I. V. et al. Molecular mass characterization of polymers with strongly interacting groups using gel permeation chromatography–light scattering detection. **Journal of Chromatography A**, v. 976, n. 1–2, p. 155-164, 2002.

BOARO, L. C. C. et al. Polymerization stress, shrinkage and elastic modulus of current low-shrinkage restorative composites. **Dental Materials**, v. 26, n. 12, p. 1144-1150, 2010.

BOING, T. F. et al. **Avaliação do grau de conversão de uma resina composta utilizando diferentes tratamentos de superfície previamente à fotopolimerização final.** Revista Dentística on line. Revista Dentística. ano 10, número 22, 2011.

BRAGA, R. R.; BALLESTER, R. Y.; FERRACANE, J. L. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. **Dent Mater**, v. 21, n. 10, p. 962-70, 2005.

BRAGA, R. R. et al. Adhesion to tooth structure: A critical review of “macro” test methods. **Dental Materials**, v. 26, n. 2, p. e38-e49, 2010.

BROSTOW, W.; GOODMAN, S. H.; WAHRMUND, J. 8 - Epoxies. In: DODIUK, H. e GOODMAN, S. H. (Ed.). **Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition)**. Boston: William Andrew Publishing, 2014.

CAMPOCCIA, D.; MONTANARO, L.; ARCIOLA, C. R. A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces. **Biomaterials**, v. 34, n. 34, p. 8533-8554, 2013.

CARBONELL, J. M. et al. High-density polytetrafluoroethylene membranes in guided bone and tissue regeneration procedures: a literature review. **International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, v. 43, n. 1, p. 75-84, 2014.

CAULKINS, J., C. DE ARRUDA. **Identificação de genes envolvidos na síntese de polihidroxialcanoatos em Burkholderia cepacia linhagem IPT64**. 2008. 47 (Doutorado). Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo USP, São Paulo.

CESTARI, A. R. et al. A novel and efficient epoxy/chitosan cement slurry for use in severe acidic environments of oil wells—Structural characterization and kinetic modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213–214, n. 0, p. 109-116, 2012.

CHANPRATEEP, S. et al. Biosynthesis and biocompatibility of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 10, p. 2003-2012, 2010.

CHEN, J. et al. Preparation and biocompatibility of nanohybrid scaffolds by in situ homogeneous formation of nano hydroxyapatite from biopolymer polyelectrolyte complex for bone repair applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 93, n. 0, p. 100-107, 2012.

CHEN, Q.; LIANG, S.; THOUAS, G. A. Elastomeric biomaterials for tissue engineering. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 3–4, p. 584-671, 2013.

CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 5, p. 443-486, 2006.

DE OLIVEIRA PATRICIO, P. S. et al. Tailoring the morphology and properties of waterborne polyurethanes by the procedure of cellulose nanocrystal incorporation. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 12, p. 3761-3769, 2013.

DJONLAGIC, J.; NIKOLIC, M. S. Chapter 6 Biodegradable Polyesters: Synthesis and Physical Properties. In: (Ed.). **A Handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis**: The Royal Society of Chemistry, 2011.

DORJ, B. et al. A novel therapeutic design of microporous-structured biopolymer scaffolds for drug loading and delivery. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 3, p. 1238-1250, 2014.

DROBNY, J. G. Chapter 10 - Fluoroelastomers. In: EBNESAJJAD, S. (Ed.). **Introduction to Fluoropolymers**. Oxford: William Andrew Publishing, 2013.

DUAJI, O. K.; ALGHAMDI, A.; AL-SAIGH, Z. Y. Solubility and surface thermodynamics of conducting polymers by inverse gas chromatography. III: Polypyrrole chloride. **Journal of Chromatography A**, v. 1291, n. 0, p. 137-145, 2013.

EL-FARAHATY, K. A.; SEISA, E. A.; EL-SHEIKH, S. G. Influence of wavelength and temperature on the optical and some structural properties of polyester and polyamide surgical suture fibers. **Optical Materials**, v. 32, n. 9, p. 928-935, 2010.

ELIAS, H.-G. Introduction to macromolecular science: P. Munk. Wiley-Interscience, New York, 1989. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 137, n. 1, p. 311, 1990.

ELY, C. et al. Polymerization kinetics and reactivity of alternative initiators systems for use in light-activated dental resins. **Dental Materials**, v. 28, n. 12, p. 1199-1206, 2012.

ENDRES, H.-J.; SIEBERT-RATHS, A. Engineering Biopolymers. In: ENDRES, H.-J. e SIEBERT-RATHS, A. (Ed.). **Engineering Biopolymers**: Hanser, 2011.

ERDAL, E. et al. Preparation and Characterization of Magnetically Responsive Bacterial Polyester Based Nanospheres for Cancer Therapy. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 8, n. 5, p. 800-808, Oct 2012.

Esstech. 2014. Disponível em: < Esstech Inc <http://catalog.esstechinc.com/viewitems/all-categories/esstech-specialty-chemicals-exothane?> Access >.

FENG, J.; ZHUO, R.-X.; ZHANG, X.-Z. Construction of functional aliphatic polycarbonates for biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 2, p. 211-236, 2012.

FISCHER, J. M. 6 - Causes of Molded Part Variation: Processing. In: FISCHER, J. M. (Ed.). **Handbook of Molded Part Shrinkage and Warp**age (Second Edition). Boston: William Andrew Publishing, 2013.

FLOYD, C. J. E.; DICKENS, S. H. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. **Dental Materials**, v. 22, n. 12, p. 1143-1149, 2006.

FOK, A. S. L. Shrinkage stress development in dental composites—An analytical treatment. **Dental Materials**, v. 29, n. 11, p. 1108-1115, 2013.

FOUASSIER, J. P. Polymerization photoinitiators: excited state processes and kinetic aspects. **Progress in Organic Coatings**, v. 18, n. 3, p. 229-252, 1990.

GONZÁLEZ-ORTEGA, O.; PORATH, J.; GUZMÁN, R. Adsorption of peptides and small proteins with control access polymer permeation to affinity binding sites. Part I: Polymer permeation-immobilized metal ion affinity chromatography separation adsorbents with polyethylene glycol and immobilized metal ions. **Journal of Chromatography A**, v. 1227, n. 0, p. 115-125, 2012.

GONÇALVES, F. et al. A comparative evaluation of polymerization stress data obtained with four different mechanical testing systems. **Dental Materials**, v. 28, n. 6, p. 680-686, 6// 2012.

GUTIÉRREZ, C. et al. Preparation and characterization of polystyrene foams from limonene solutions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 88, n. 0, p. 92-104, 2014.

HANS-JOSEF, E.; ANDREA, S.-R. End-of-Life Options for Biopolymers. In: (Ed.). **Engineering Biopolymers**: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2011.

Engineering Biopolymers. In: (Ed.). **Engineering Biopolymers**: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2011.

Introduction. In: (Ed.). **Engineering Biopolymers**: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2011.

Manufacture and Chemical Structure of Biopolymers. In: (Ed.). **Engineering Biopolymers**: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2011.

State of Knowledge. In: (Ed.). **Engineering Biopolymers**: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2011.

HENN, S. et al. Characterization of an antimicrobial dental resin adhesive containing zinc methacrylate. **Journal of Materials Science-Materials in Medicine**, v. 22, n. 8, p. 1797-1802, 2011.

HOLZAPFEL, G. A.; OGDEN, R. W. Elasticity of biopolymer filaments. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 7, p. 7320-7325, 2013.

IMAI, Y. et al. Axial structures of biphenyl compounds linked by diethyl ether chains. **Tetrahedron**, v. 63, n. 9, p. 1995-1999, 2007.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1215-1233, 2013.

JANIK, H.; SIENKIEWICZ, M.; KUCINSKA-LIPKA, J. 9 - Polyurethanes. In: DODIUK, H. e GOODMAN, S. H. (Ed.). **Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition)**. Boston: William Andrew Publishing, 2014.

JI, L. et al. Photopolymerization kinetics and volume shrinkage of 1,6-hexanediol diacrylate at different temperature. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 252, n. 0, p. 216-221, 2013.

KARIDURAGANAVAR, M. Y.; KITTUR, A. A.; KAMBLE, R. R. Chapter 1 - Polymer Synthesis and Processing. In: KUMBAR, S. G.; LAURENCIN, C. T., *et al* (Ed.). **Natural and Synthetic Biomedical Polymers**. Oxford: Elsevier, 2014.

KLOUKOS, D.; PANDIS, N.; ELIADES, T. Bisphenol-A and residual monomer leaching from orthodontic adhesive resins and polycarbonate brackets: A systematic review. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v. 143, n. 4, Supplement, p. S104-S112.e2, 2013.

KONNO, H. et al. Characterization and catalytic performance of modified nano-scale ZSM-5 for the acetone-to-olefins reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, n. 0, p. 127-133, 2014.

KOUTSOMITOPOULOU, A. F. et al. Preparation and characterization of olive pit powder as a filler to PLA-matrix bio-composites. **Powder Technology**, v. 255, n. 0, p. 10-16, 2014.

LEAL, F. B. et al. Iodonium salt improves the dentin bonding performance in an experimental dental adhesive resin. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 38, n. 0, p. 1-4, 2012.

Effect of acidic monomer concentration on the dentin bond stability of self-etch adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 31, n. 6, p. 571-574, 2011.

LEE, T. Y. et al. The effect of monomer structure on oxygen inhibition of (meth)acrylates photopolymerization. **Polymer**, v. 45, n. 18, p. 6155-6162, 8/19/ 2004.

LIU, L.; WU, X.; LI, T. Novel polymer electrolytes based on cationic polyurethane with different alkyl chain length. **Journal of Power Sources**, v. 249, n. 0, p. 397-404, 2014.

LIU, Y. et al. Determination of molecular weight and molecular sizes of polymers by high temperature gel permeation chromatography with a static and dynamic laser light scattering detector. **Polymer**, v. 44, n. 23, p. 7209-7220, 2003.

LUO, S. C. Conducting Polymers as Biointerfaces and Biomaterials: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews. **Polymer Reviews**, v. 53, n. 3, p. 303-310, 2013.

MARINA, N. G. et al. Lanthanide compounds—Catalysts of stereospecific polymerization of diene monomers. Review. **Polymer Science U.S.S.R.**, v. 33, n. 3, p. 387-417, 1991.

MATSUMOTO, K. I.; TAGUCHI, S. Enzyme and metabolic engineering for the production of novel biopolymers: crossover of biological and chemical processes. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 24, n. 6, p. 1054-1060, 2013.

MAZZOLA, N. et al. Correlation between thermal behavior of a sealant and heat sealing of polyolefin films. **Polymer Testing**, v. 31, n. 7, p. 870-875, 2012.

MCKEEN, L. W. 10 - Fluoropolymers. In: MCKEEN, L. W. (Ed.). **The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers (Third Edition)**. Boston: William Andrew Publishing, 2013.

Polyamides (Nylons). In: MCKEEN, L. W. (Ed.). **The Effect of Long Term Thermal Exposure on Plastics and Elastomers**. Oxford: William Andrew Publishing, 2014.

MOKHOTHU, T. H.; LUYT, A. S.; MESSORI, M. Reinforcement of EPDM rubber with in situ generated silica particles in the presence of a coupling agent via a sol-gel route. **Polymer Testing**, v. 33, n. 0, p. 97-106, 2014.

MONTOYA, M. et al. Physical characterization of commercial polyolefinic thermoplastic elastomers. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 12, p. 2757-2766, 2004.

MÜNCHOW, E. A. B., GUILHERME DUARTE. et al. Effect of elastomeric monomers as polymeric matrix of experimental adhesive systems: degree of conversion and bond strength characterization. **Applied Adhesion Science**, p. 9, 2014.

NABIL, H.; ISMAIL, H. Enhancing the thermal stability of natural rubber/recycled ethylene-propylene-diene rubber blends by means of introducing pre-vulcanised ethylene-propylene-diene rubber and electron beam irradiation. **Materials & Design**, v. 56, n. 0, p. 1057-1067, 2014.

OGLIARI, F. A. et al. 2,3-Epithiopropyl methacrylate as functionalized monomer in a dental adhesive. **Journal of Dentistry**, v. 34, n. 7, p. 472-477, 2006.

Influence of chain extender length of aromatic dimethacrylates on polymer network development. **Dental Materials**, v. 24, n. 2, p. 165-171, 2008.

OGURI, M. et al. Effects of functional monomers and photo-initiators on the degree of conversion of a dental adhesive. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 5, p. 1928-1934, 2012.

OKAMOTO, M.; JOHN, B. Synthetic biopolymer nanocomposites for tissue engineering scaffolds. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p. 1487-1503, 2013.

OSSWALD, T. A.; GARCIA-RODRIGUEZ, S. Chapter 1 History of Sustainable Bio-based Polymers. In: (Ed.). **A Handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis**: The Royal Society of Chemistry, 2011.

PANG, K.; KOTEK, R.; TONELLI, A. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 11, p. 1009-1037, 2006.

PAPAKONSTANTINOOU, A. E. et al. Evaluation of UDMA's potential as a substitute for Bis-GMA in orthodontic adhesives. **Dental Materials**, v. 29, n. 8, p. 898-905, 2013.

PEREIRA, A. P. V.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. Novel multicomponent silicate-poly(vinyl alcohol) hybrids with controlled reactivity. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, n. 1-3, p. 180-185, 2000.

RAI, R.; ROY, I. Chapter 3 Polyhydroxyalkanoates: The Emerging New Green Polymers of Choice. In: (Ed.). **A Handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis**: The Royal Society of Chemistry, 2011.

REIS, E. C. C. et al. Development and Characterization of Rigid, Resorbable and Osteoconductive Membranes Made of Polyhydroxybutyrate and Hydroxyapatite for Periodontal Regeneration. **Polimeros-Ciencia E Tecnologia**, v. 22, n. 1, p. 73-79, 2012.

ROCHA, A. C. et al. Influence of HEMA on degree of conversion and cytotoxicity of a bonding resin. **Dental Materials**, v. 27, Supplement 1, n. 0, p. e18, 2011.

ROTHEN-WEINHOLD, A. et al. Injection-molding versus extrusion as manufacturing technique for the preparation of biodegradable implants. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 48, n. 2, p. 113-121, 1999.

RUEGGERBERG, F. A.; HASHINGER, D. T.; FAIRHURST, C. W. CALIBRATION OF FTIR CONVERSION ANALYSIS OF CONTEMPORARY DENTAL RESIN COMPOSITES. **Dental Materials**, v. 6, n. 4, p. 241-249, 1990.

RULKENS, R.; KONING, C. 5.18 - Chemistry and Technology of Polyamides. In: MATYJASZEWSKI, K. e MÖLLER, M. (Ed.). **Polymer Science: A Comprehensive Reference**. Amsterdam: Elsevier, 2012.

RUTKOWSKA, M. et al. The morphology of polyurethane grafts and blends. **Composites Science and Technology**, v. 57, n. 8, p. 1155-1158, 1997.

SADAT-SHOJAI, M.; BAKHSHANDEH, G.-R. Recycling of PVC wastes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 4, p. 404-415, 2011.

SADEJ-BAJERLAIN, M.; GOJZEWSKI, H.; ANDRZEJEWSKA, E. Monomer/modified nanosilica systems: Photopolymerization kinetics and composite characterization. **Polymer**, v. 52, n. 7, p. 1495-1503, 2011.

SAEKI, Y.; EMURA, T. Technical progresses for PVC production. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 10, p. 2055-2131, 2002.

SALIBA, C. C. et al. Effect of the incorporation of a novel natural inorganic short fiber on the properties of polyurethane composites. **Polymer Testing**, v. 24, n. 7, p. 819-824, 2005

SALIMGAREEVA, V. N.; KOLESOV, S. V. Plastic scintillators based on polymethyl methacrylate: A review. **Instruments and Experimental Techniques**, v. 48, n. 3, p. 273-282, 2005.

SANKAR, K.; RAJENDRAN, V. Ultrasound assisted free radical polymerization of glycidyl methacrylate by a new disite phase-transfer catalyst system: A kinetic study. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 6, p. 1205-1212, 2012.

Polymerization of ethyl methacrylate under the influence of ultrasound assisted a new multi-site phase-transfer catalyst system – A kinetic study. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 329-337, 2013.

SASTRI, V. R. 6 - Commodity Thermoplastics: Polyvinyl Chloride, Polyolefins, and Polystyrene. In: SASTRI, V. R. (Ed.). **Plastics in Medical Devices (Second Edition)**. Oxford: William Andrew Publishing, 2014.

SATOH, T.; KAKUCHI, T. Cyclopolymerization of dianhydro sugar leading to novel carbohydrate polymers as macromolecular ionophores. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 1, p. 13-43, 2004.

SHAWKAT, E. S. et al. Oxygen inhibition and incremental layer bond strengths of resin composites. **Dental Materials**, v. 25, n. 11, p. 1338-1346, 2009.

SHELKE, N. B.; NAGARALE, R. K.; KUMBAR, S. G. Chapter 7 - Polyurethanes. In: KUMBAR, S. G.; LAURENCIN, C. T., *et al* (Ed.). **Natural and Synthetic Biomedical Polymers**. Oxford: Elsevier, 2014.

SHERRINGTON, D. C. Introduction to physical polymer science: by L.H. Sperling J. Wiley & Sons, New York, 2nd Edn. 1992. xxvii + 594 pp. £52. ISBN 0-471-53035-2. **Reactive Polymers**, v. 20, n. 3, p. 217-218, 1993.

SILVA, A. J. et al. Membranes from latex with propolis for biomedical applications. **Materials Letters**, v. 116, n. 0, p. 235-238, 2014.

SIONKOWSKA, A. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 9, p. 1254-1276, 2011.

SIVAKUMAR, P. M. et al. Chalcone embedded polyurethanes as a biomaterial: Synthesis, characterization and antibacterial adhesion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 353-360, 2012.

SORNSUWAN, T.; SWAIN, M. V. The effect of margin thickness, degree of convergence and bonding interlayer on the marginal failure of glass-simulated all-ceramic crowns. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 12, p. 4426-4437, 2012.

TANADCHANGSAENG, N.; YU, J. Microbial synthesis of polyhydroxybutyrate from glycerol: Gluconeogenesis, molecular weight and material properties of biopolyester. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 109, n. 11, p. 2808-2818, Nov 2012.

TERAMOTO, N. Chapter 2 Synthetic Green Polymers from Renewable Monomers. In: (Ed.). **A Handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis**: The Royal Society of Chemistry, 2011.

THATTAIPARTHASARTHY, K. B.; PILLAY, S.; VAIDYA, U. K. Rheological characterization of long fiber thermoplastics – Effect of temperature, fiber length and weight fraction. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 10, p. 1515-1523, 2009.

US005177120A. CHAIN EXTENDED URETHANE DIACRYLATE AND DENTAL IMPRESSION FORMATION. **United States Patent**, p. 16, 5 - jan - 1993.

VALENTE, L. L. et al. Comparative evaluation of dental resin composites based on micron- and submicron-sized monomodal glass filler particles. **Dental Materials**, v. 29, n. 11, p. 1182-1187, 11// 2013.

VAN MEERBEEK, B. et al. State of the art of self-etch adhesives. **Dental Materials**, v. 27, n. 1, p. 17-28, Jan 2011.

WANG, C. et al. Effects of additives on PVC plastics surface and the natural flotability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 441, n. 0, p. 544-548, 2014.

WANG, J. et al. Effects of water chemistry on structure and performance of polyamide composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 452, n. 0, p. 415-425, 2/15/ 2014.

WANG, L. et al. Fabrication of polymer fiber scaffolds by centrifugal spinning for cell culture studies. **Microelectronic Engineering**, v. 88, n. 8, p. 1718-1721, Aug 2011.

WARD, R. S.; JONES, R. L. 1.125 - Polyurethanes and Silicone Polyurethane Copolymers. In: DUCHEYNE, P. (Ed.). **Comprehensive Biomaterials**. Oxford: Elsevier, 2011.

WARNER, M.; TARENTJEV, E. M. Nematic elastomers—A new state of matter? **Progress in Polymer Science**, v. 21, n. 5, p. 853-891, 1996.

WEI, X. W. et al. Chapter 12 Biodegradable Polymers: Research and Applications. In: (Ed.). **A Handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis**: The Royal Society of Chemistry, 2011.

YANG, R.; ZHAO, J.; LIU, Y. Oxidative degradation products analysis of polymer materials by pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2466-2472, 12// 2013.

YERUSALIMSKII, B. L. Mechanism of deactivation of growing chains in the processes of ionic polymerization of vinyl monomers. Review. **Polymer Science U.S.S.R.**, v. 27, n. 8, p. 1757-1778, // 1985.

ZENG, W. R.; LI, S. F.; CHOW, W. K. Review on chemical reactions of burning Poly(methyl methacrylate) PMMA. **Journal of Fire Sciences**, v. 20, n. 5, p. 401-433, Sep 2002.

ZHANG, S.; ZHAO, H. Study on flavonoid migration from active low-density polyethylene film into aqueous food simulants. **Food Chemistry**, v. 157, n. 0, p. 45-50, 8/15/ 2014.

ZHAO, X.; DING, J.; YE, L. Structure and solvent-resistant property of fluorinated polyurethane elastomer. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 159, n. 0, p. 38-47, 3// 2014.

ZHOU, T. et al. Formation and characterization of polytetrafluoroethylene nanofiber membranes for vacuum membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 453, n. 0, p. 402-408, 3/1/ 2014.

ȘERBAN, D. A. et al. Tensile properties of semi-crystalline thermoplastic polymers: Effects of temperature and strain rates. **Polymer Testing**, v. 32, n. 2, p. 413-425, 4// 2013.

ŠUŠTAR, V. et al. Identification of historical polymers using Near-Infrared Spectroscopy.
Polymer Degradation and Stability.

Apêndices

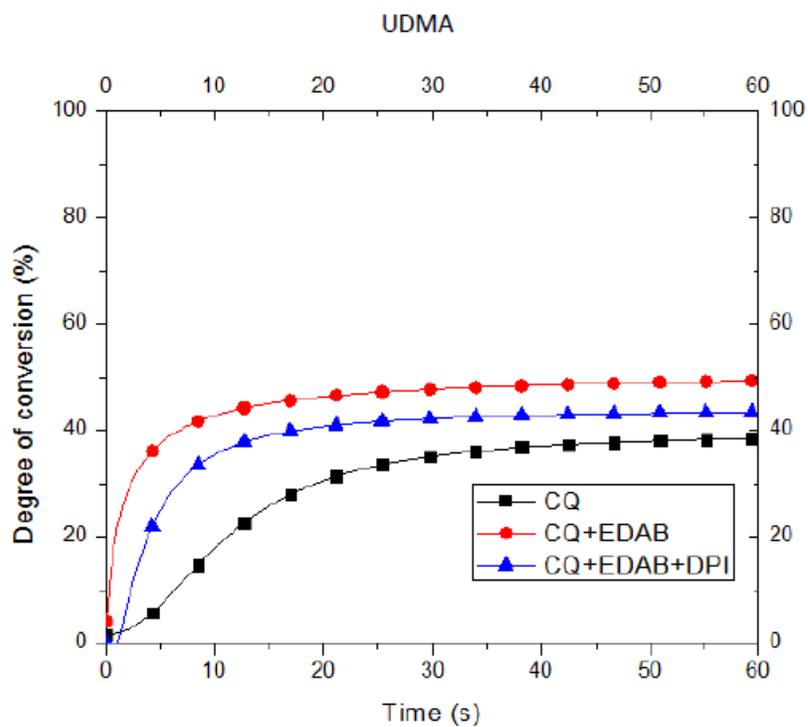
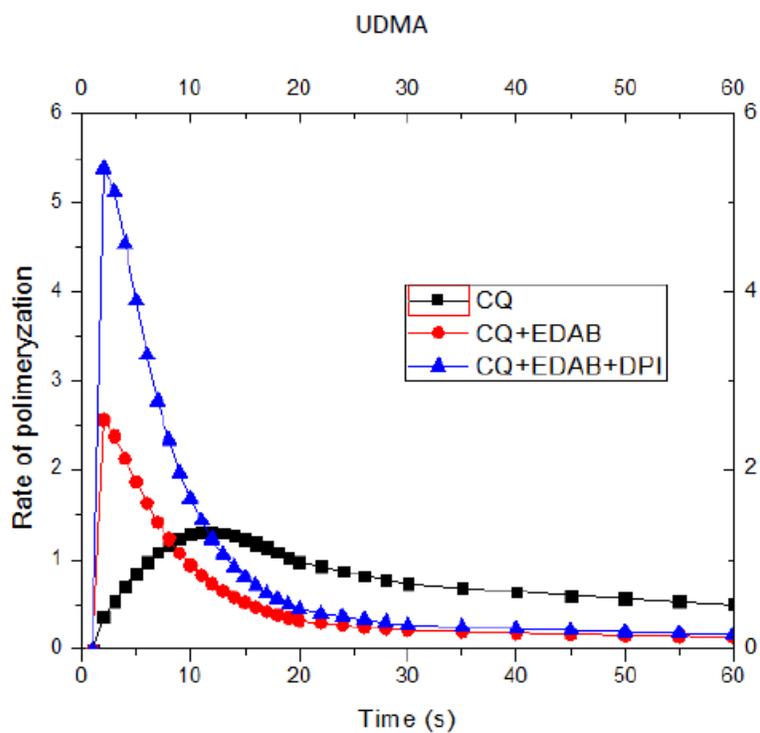


Figure 4: DC and KC of UDMA.

Figure 5: (R_p^{\max}) of UDMA.

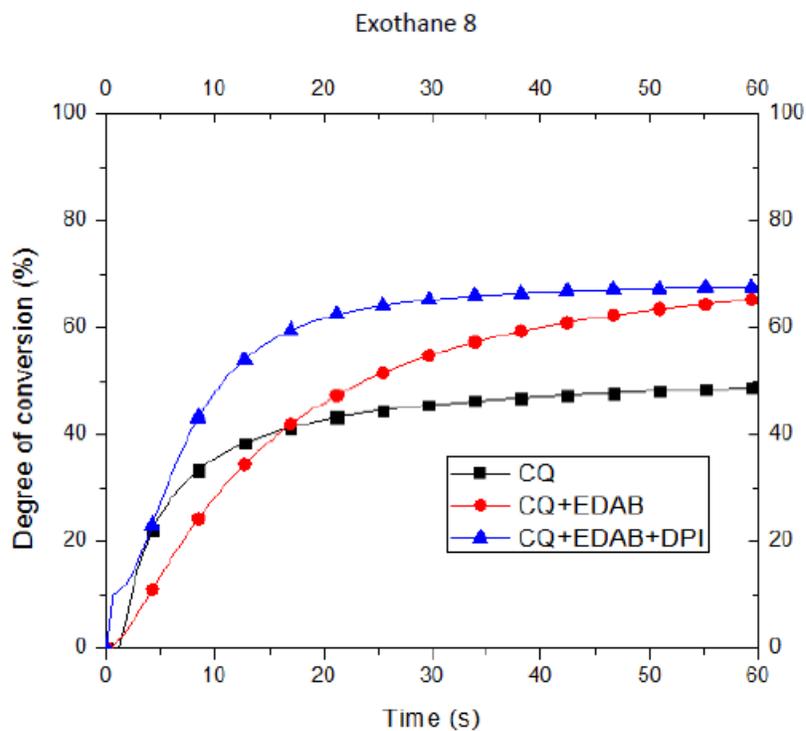
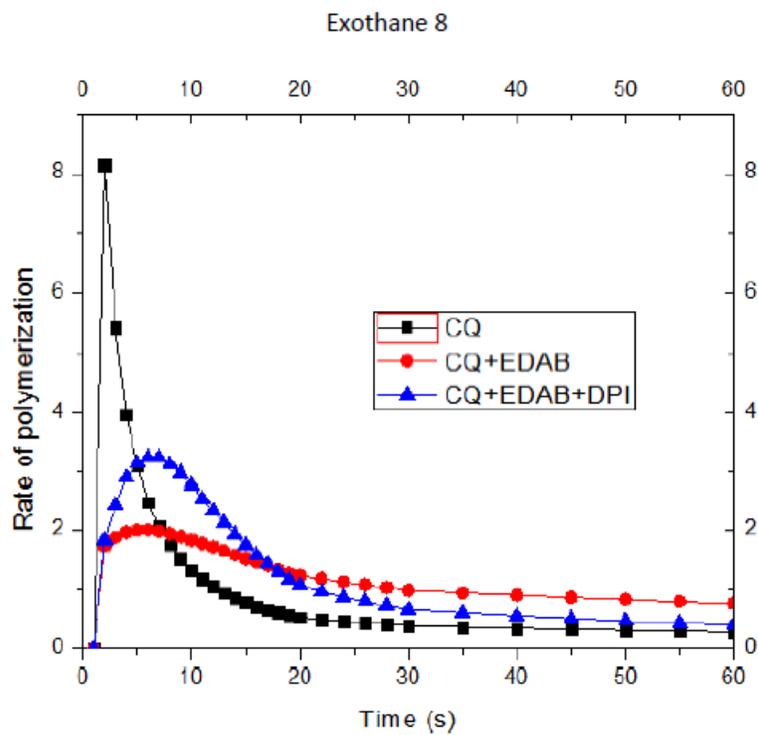


Figure 6: DC and KC of Exothane 8.

Figure 7: (R_p^{\max}) of Exothane.

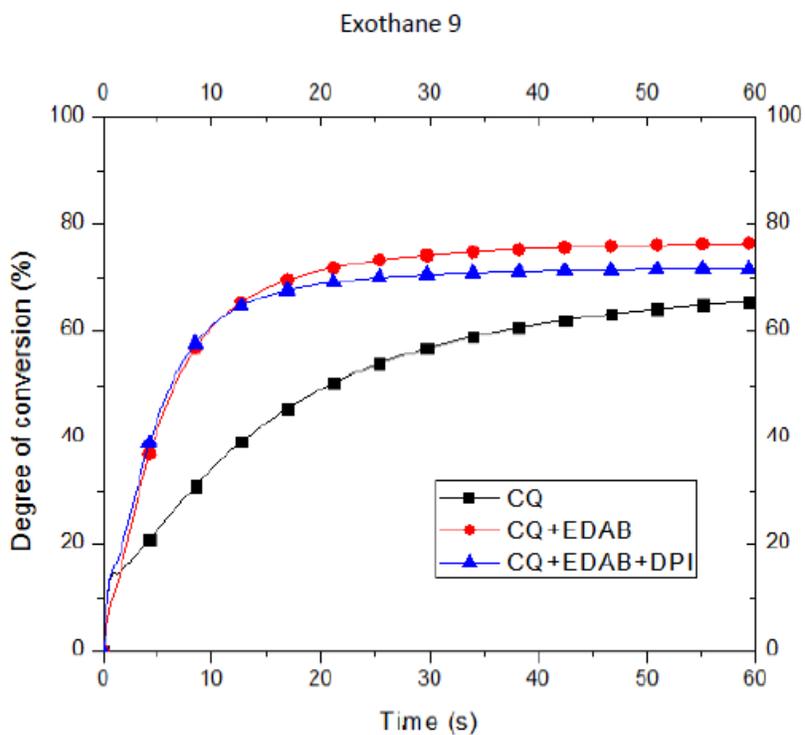
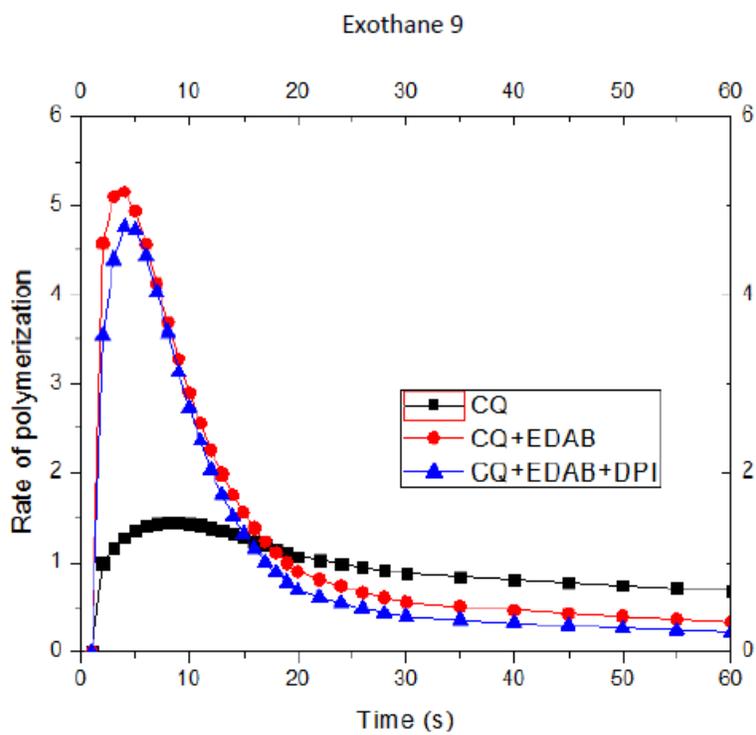


Figure 8: DC and KC of Exothane 9.

Figure 9: (R_p^{\max}) of Exothane 9.

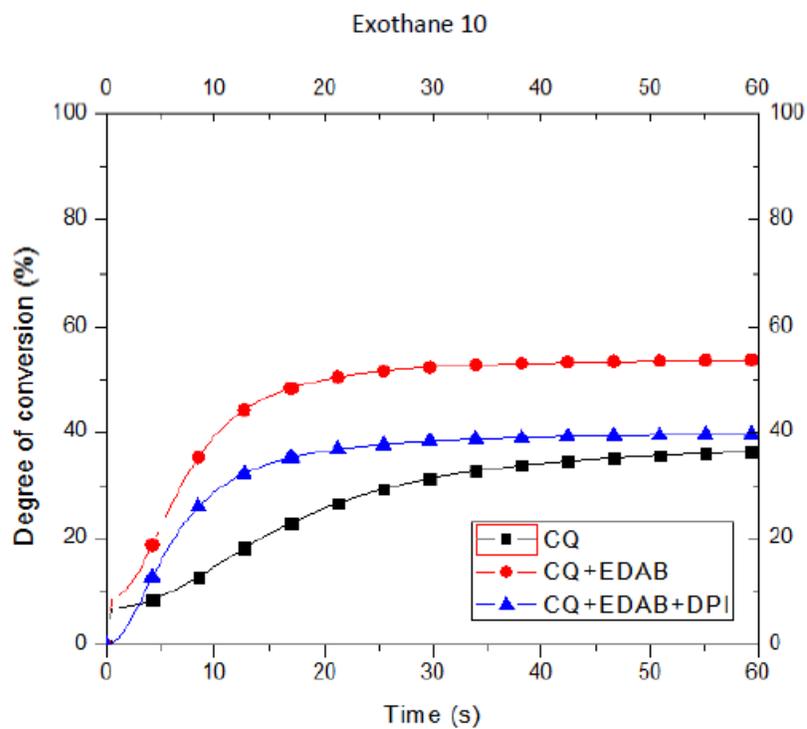


Figure 10: DC and KC of Exothane 10.

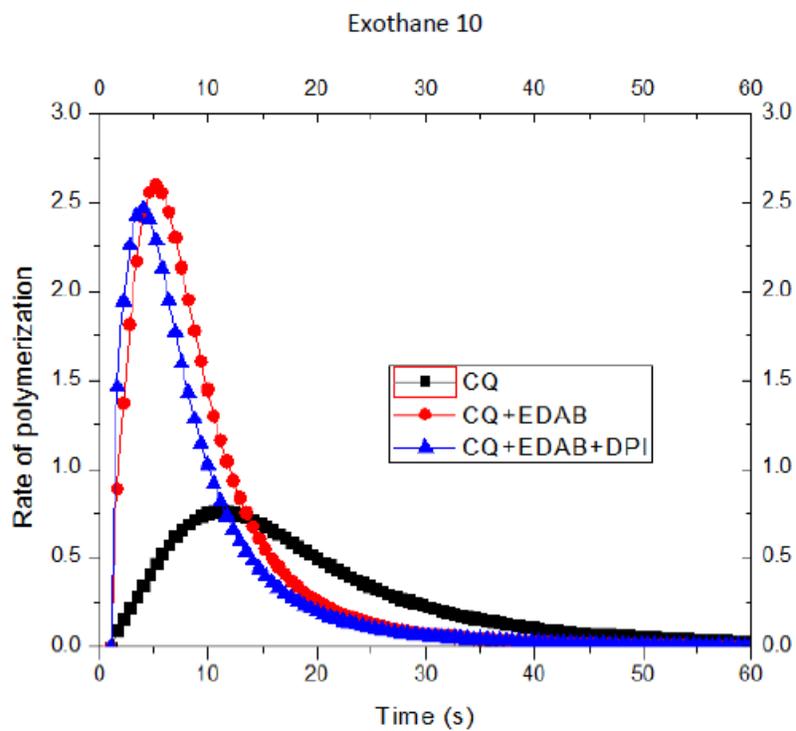


Figure 11: (R_p^{\max}) of Exothane 10.

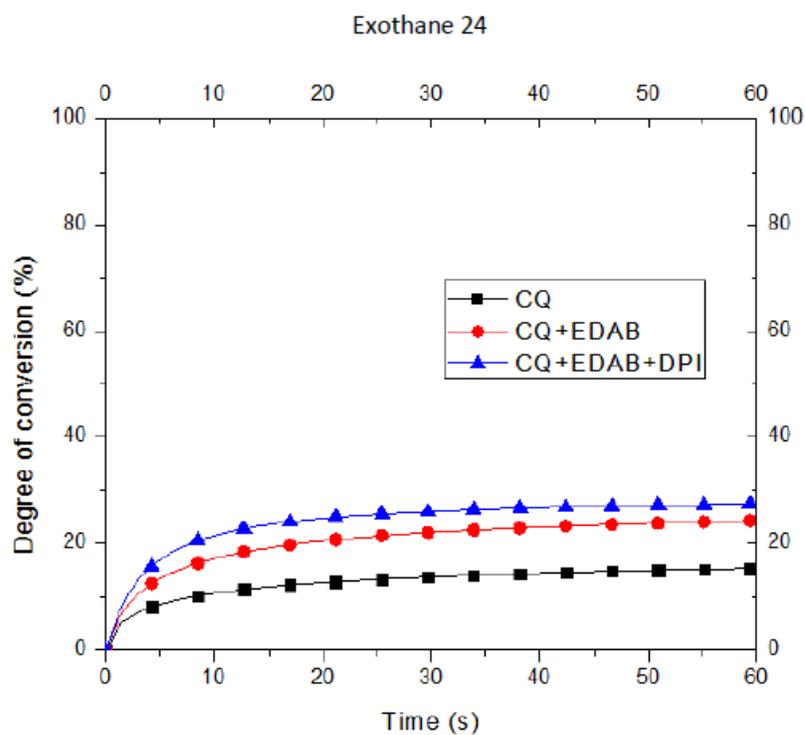
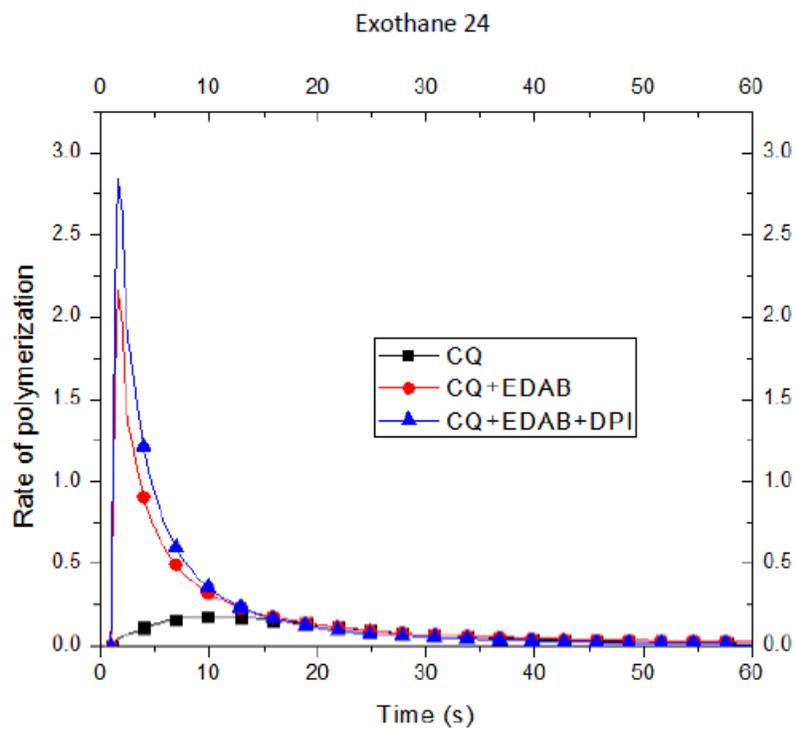


Figure 12: DC and KC of Exothane 24.

Figure 13: (R_p^{\max}) of Exothane 24.

Exothane 32

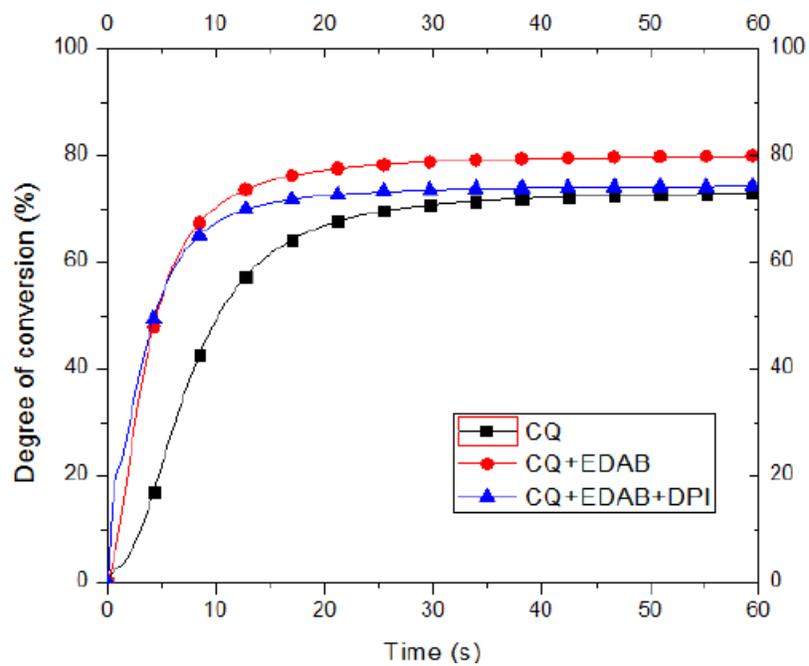
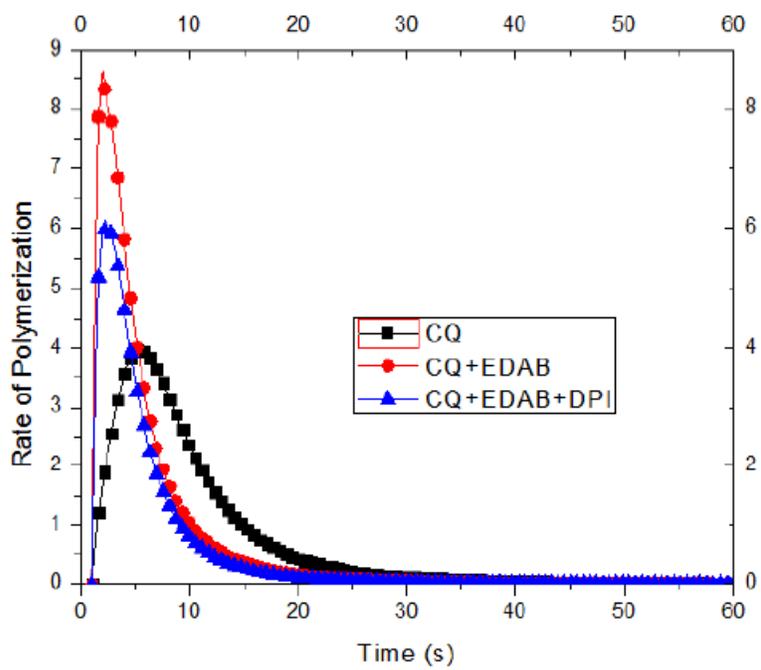


Figure 16: DC and KC of Exothane 32.

Exothane 32

Figure 17: (R_p^{\max}) of Exothane 32.

Anexos

ROTEIRO PARA ELABORAÇÃO DO LIVRO SOBRE OS TRABALHOS PREMIADOS NO CIC E ENPOS DE 2013

ORIENTAÇÕES

DO MATERIAL PARA SUBMISSÃO

As propostas deverão ser apresentadas na Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da UFPel pelo autor.

No ato de submissão da proposta deverá ser apresentada uma cópia em forma digital (via email: rfkrugerprppg@gmail.com), formatada em editor de texto (fonte Times New Roman, corpo 12, entrelinha 1,5 e margens 2,5 cm), com o(s) nome(s) do(s) autor(es) ou organizador(es) e identificação. O tamanho do texto será de 10 a 12 páginas para os trabalhos premiados no CIC e de até 20 páginas para os trabalhos premiados no ENPOS.

O MANUSCRITO DEVE SER ORGANIZADO NA SEGUINTE ORDEM:

1. Título: com até 250 caracteres
2. Autores: sem títulos ou graduações
3. Afiliação institucional: nome do autor, seção, departamento, laboratório, instituição e localização geográfica (cidade, estado e país); endereço completo somente do autor correspondente.
4. Resumo e Abstract: com até 200 palavras cada um. Deve enfatizar novos e importantes aspectos do estudo ou observações.
5. Palavras-chave e Keywords: devem ser fornecidos de 3 a 6 termos cada.
6. Fonte de financiamento: Indicar as fontes de apoio financeiro e a mudança de endereço.
7. Introdução: deve determinar o propósito do estudo, oferecer um breve resumo (e não uma revisão de literatura) dos trabalhos anteriores relevantes, além de especificar quais novos avanços foram alcançados através da pesquisa. A introdução não deve incluir dados ou conclusões do trabalho em referência.
8. Materiais e Métodos: deve oferecer, de forma breve e clara, informações suficientes para permitir que o estudo seja repetido por outros pesquisadores. Técnicas padronizadas bastam ser referenciadas.
9. Ética: ao descrever experimentos relacionados a temas humanos, indicar se os procedimentos seguidos estiveram de acordo com os padrões éticos do comitê responsável por experimentos humanos (institucional ou regional) e de acordo com a Declaração de Helsinki de 1975, revisada em 2008. Ao relatar experimentos em animais, indicar se diretrizes de conselhos de pesquisa institucionais ou nacionais ou qualquer lei nacional relativa aos cuidados e ao uso de animais de laboratório foram seguidas.
10. Resultados: devem oferecer uma descrição concisa das novas descobertas, com o mínimo julgamento pessoal. Não repetir no texto todos os dados contidos em tabelas e ilustrações.
11. Discussão: deve limitar-se ao significado de novas informações e relacionar as novas descobertas ao conhecimento existente. Somente as citações indispensáveis devem ser incluídas.
12. Agradecimentos: devem ser breves e concisos e se restringir ao absolutamente necessário.
13. NO TEXTO USE O SOBRENOME DOS AUTORES E A DATA: Lutz (1910) ou

(Lutz 1910); Com dois autores, é: (Lutz & Neiva 1912) ou Lutz and Neiva (1912); Quando há mais de dois autores, somente o primeiro é mencionado: Lutz et al. (1910) ou (Lutz et al. 1910).

Observações:

- a) Não é necessário numerar os tópicos no desenvolvimento do artigo;
- b) Sugerimos que no arquivo enviado por email seja identificados o(s) autor(es) e a modalidade (CIC ou ENPOS) conforme exemplo Kruger_Canever_Agostini_ENPOS.
- c) Submissão de Sequencias. Informações sobre sequencias genéticas relatadas no manuscrito, devem ter seu número de acesso GeneBank mencionadas no manuscrito.
- d) Ilustrações - fotografias, desenhos, gráficos e mapas são chamados de figuras e devem ser numeradas consecutivamente (em algarismos arábicos) e, de preferência, na mesma sequencia em que são referidos no texto. Tabelas (numeradas com algarismos romanos) deverão ser apresentadas em folhas separadas, no final do manuscrito. Se necessário, os gráficos podem também ser incluídos no documento principal no final. Arquivos com as ilustrações devem ser enviados separadamente do documento principal, com pelo menos 300 dpi para imagens coloridas e 600 dpi para bitmap e imagens em preto e branco, em formato TIFF ou baixa compressão jpeg. A colocação preferencial para tabelas e ilustrações pode ser indicada no texto. Os números das figuras devem estar em Times New Roman tamanho 11 e posicionado no canto inferior direito. Rotulagem aplicada a figuras (números, letras e palavras) também deve estar em Times New Roman e em um tamanho adequado para que, após a redução, eles permanecem claramente visíveis sem se tornar mais importante do que as próprias ilustrações. A PRPPG pode fazer pequenas modificações ou pedir ao(s) autor(s) para um novo arquivo. As legendas das figuras devem ser incluídas no documento principal.

DOS PROJETOS EDITORIAL E GRÁFICO

A composição conjunta da obra, o projeto gráfico e editorial, incluindo a criação da capa, editoração, diagramação e revisão é de responsabilidade da Editora da UFPel, que reserva-se o direito de criar, desenvolver, definir e julgar o projeto gráfico e editorial adequado.

DO PROCESSO DE AVALIAÇÃO

Os originais recebidos pela PRPPG são de responsabilidade dos autores. A Editora da UFPel serão encaminhados para o Conselho Editorial, que terá um prazo de até 60 dias para avaliação. Ressalta-se que os pareceres externos apenas subsidiam a decisão final do Conselho Editorial, não representando, necessariamente, garantia de publicação da obra. O Conselho Editorial reúne-se mensalmente (na primeira sexta-feira de cada mês) e extraordinariamente quando julgar oportuno.

Após a decisão do Conselho Editorial, os originais aprovados terão um prazo de até 30 dias para revisão, editoração e diagramação. A finalização do processo de impressão e execução da obra se dará num prazo de até 30 dias.

O processo total de efetivação do trabalho de editoração, desde a apresentação da proposta até a execução final, compreende um prazo estipulado de 120 dias.